ÜBER PHOSPHATE UND ARSENATE VON URAN(VI) UND NEPTUNIUM(VI)

Günter Hoffmann

1972

ÜBER PHOSPHATE UND ARSENATE VON URAN(VI) UND NEPTUNIUM(VI)

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

Vorgelegt von
Günter Hoffmann
aus Schweidnitz

München 1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Weigel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 10. 1972

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde mir in großzügiger Weise von meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. F. Weigel,

Leiter der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, ermöglicht. Hierfür und für seine wertvolle und freundschaftliche Beratung möchte ich ihm meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. A. Weiß,

Direktor des Instituts für Anorganische Chemie, danke ich herzlich für die zur Verfügungstellung der Einrichtungen des Instituts zur Durchführung der Versuche.

Herrn Prof. Dr. F. Wachsmann und Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Sansoni von der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, Neuherberg, danke ich sehr herzlich für die großzügige und freundliche Aufnahme in ihre Labors, die mir die Weiterarbeit während des Umbaus unseres Instituts ermöglichte.

Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Kommission für Transuranforschung, danke ich für finanzielle Beihilfe und für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung von Material und Instrumenten.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Uranylphosphate und -arsenate	2
2.1.	Allgemeines	2
2.2.	Darstellung der Uranylphosphate und -arsenate ...	4
2.2.1.	Allgemeines	4
2.2.2.	Darstellung von Hydrogenuranylphosphat und -arsenat	9
2.2.3.	Darstellung von Alkali- und Erdalkaliuranylphosphaten und -arsenaten	18
2.3.	Analysen der Uranylphosphate und -arsenate	21
2.3.1.	Allgemeines	21
2.3.2.	Bestimmung von Uran, Phosphor und Arsen	21
2.3.3.	Kristallwasserbestimmung	22
2.4.	Untersuchung der Reaktion von Hydrogenuranylphosphat und -arsenat mit Wasser	26
2.5.	Thermischer Wasserabbau von Uranylphosphat- und -arsenathydraten	34
2.5.1.	Allgemeines	34
2.5.2.	Thermische Entwässerung am Massenspektrometer ...	36
2.5.3.	Entwässerung an der Thermowaage	40
2.5.4.	Thermischer Wasserabbau unter isobaren Bedingungen	46
2.5.4.1.	Apparatur und Ausführung der Messungen	46
2.5.4.2.	Isobare Abbaukurven	50
2.5.4.3.	Diskussion der Ergebnisse	56
3.	Neptunylphosphate und -arsenate	62
3.1.	Allgemeines	62
3.2.	Einrichtung eines Arbeitsplatzes für das Arbeiten mit Np-237	62
3.3.	Spezielle Arbeitsmethoden	64
3.4.	Darstellung der Neptunylphosphate und -arsenate .	66
3.4.1.	Darstellung von Neptunylnitrathexahydrat	66
3.4.2.	Darstellung von Hydrogenneptunylphosphat und -arsenat	67
3.4.3.	Darstellung von Alkali- und Erdalkalineptunylphosphaten und -arsenaten	71

Seite

4. Röntgenstrukturuntersuchungen der Phosphate und Arsenate des VI-wertigen Urans und Neptuniums . 73

4.1. Aufnahmetechnik und Erklärung der in den Tabellen und Abbildungen verwendeten Zeichen .. 73

4.2. Auswertungstabellen der Pulveraufnahmen 74

4.3. Vergleichende Zusammenstellungen der Röntgendiagramme mit Diagrammen nach der ASTM-Kartei . 123

5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse . 143

6. Literaturverzeichnis 150

1. Einleitung und Problemstellung

Im Rahmen ausgedehnterer Untersuchungen zur vergleichenden Chemie des VI-wertigen Urans, Neptuniums, Plutoniums und Americiums sollte in der vorliegenden Arbeit versucht werden, die den Uranylphosphaten und -arsenaten analogen Neptuniumverbindungen zu synthetisieren und röntgenographisch zu untersuchen. Das für diese Zwecke eingesetzte ^{237}Np ist radioaktiv und stand nur in geringen Mengen zur Verfügung. Es galt daher zunächst, Darstellungsmöglichkeiten für Uranylphosphate und -arsenate auszuwählen und zu entwickeln, die sich auf das Neptunium übertragen lassen und später auch einmal beim Plutonium und Americium für kleinste Mengen anwendbar sind. Da die Radioaktivität der genannten Transurane ein Arbeiten in Gloveboxen bedingt, ist auch dieser speziellen Arbeitstechnik Rechnung zu tragen. Unter anderem ist darauf zu achten, die Syntheseverfahren heranzuziehen, bei denen die Reaktionen möglichst überschaubar verlaufen und definierte Produkte liefern und damit die Analysen einfacher gestalten. Die Neptunylphosphate und -arsenate sollten mit den entsprechenden Uranverbindungen röntgenographisch verglichen und gegebenenfalls auch dadurch identifiziert werden. Das setzte eine eingehende röntgenographische Untersuchung der einzelnen Uranylphosphate und -arsenate voraus, zumal diese Verbindungen einen wechselnden Wassergehalt aufweisen.

Die Verbindungsgruppen der Phosphate und Arsenate erschienen für diese Untersuchungen geeignet, da die Verbindungen des Urans Schichtstruktur besitzen und die dadurch bedingten verhältnismäßig starken Bindungskräfte innerhalb der Schichten für die analogen Verbindungen des Neptuniums, Plutoniums und Americiums eine Stabilisierung ihrer VI-wertigen Stufe und eine gewisse Resistenz gegen die Zerstörung des Gitters durch radioaktive Strahlung erwarten ließen.

2. Uranylphosphate und -arsenate

2.1. Allgemeines

Uranylphosphate und -arsenate des Typs

$M^{+}(UO_2XO_4)^{-}. nH_2O$ (X = P oder As)
oder (M^{+} = Alkali oder H^{+})
$M^{2+}(UO_2XO_4)_2^{-}. mH_2O$ (M^{2+} = Erdalkali, Cu^{2+}, Fe^{2+}, etc.)

die man- wie auch die entsprechenden Vanadate - als Uranglimmer bezeichnet, kommen als Minerale in der Natur vor, können aber auch künstlich dargestellt werden. Ihren Namen verdanken die Uranglimmer dem Aussehen und der Beschaffenheit ihrer Minerale. Die Kristalle sind plättchenförmig und wie die Glimmerminerale parallel zu den Plättchenebenen gut spaltbar. Nach Beintemas[1] Strukturvorschlag, der im wesentlichen von Ross und Evans[2] bestätigt wurde, besitzen die Uranglimmer eine Schichtstruktur, und zwar bestehen die einzelnen Schichten aus einem zweidimensionalen unendlichen $(UO_2XO_4)^{-}$-Netz, während sich zwischen den Schichten die hydratisierten Kationen M^{+} bzw. M^{2+} befinden. Die Uranglimmer können je nach Fundort bzw. Lagerungstemperatur und Luftfeuchtigkeit wechselnde Mengen Wasser enthalten, wobei der Wassergehalt den Abstand der einzelnen Schichten beeinflußt. Man spricht hier von der Fähigkeit zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung[3]. Außerdem besitzen die Uranglimmer durch die verhältnismäßig große Beweglichkeit der hydratisierten Kationen zwischen den Schichten ein Kationenaustauschvermögen[3...5].

In Tabelle 1 sind die bekanntesten natürlichen Uranglimmer der Phosphat- und Arsenatreihe zusammengefaßt. (Siehe auch die mineralogischen Tabellen von Dana[6] und Strunz[7].) Die chemische Zusammensetzung der natürlichen Uranglimmer stimmt meistens nicht genau mit den in Tabelle 1 angegebenen Formeln überein. Durch die Austauschbarkeit der Kationen können sich noch außer den angegebenen, in der Hauptsache vorhandenen

Tabelle 1 Übersicht über die Phosphat- und Arsenatminerale der Uranglimmergruppe

Uramphit $NH_4UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ [8]

Natrium-Meta-Autunit $NaUO_2PO_4 \cdot 3\text{-}4H_2O$ [9]

Meta-Ankoleit $KUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ [10]

Saléeit $Mg(UO_2PO_4)_2 \cdot 8\text{-}10H_2O$ [15...18]

Meta-Autunit II $Ca(UO_2PO_4)_2 \cdot 0\text{-}2H_2O$ [1)19]

Meta-Autunit I $Ca(UO_2PO_4)_2 \cdot 2\text{-}6H_2O$ [1)12)18)..20]

Autunit $Ca(UO_2PO_4)_2 \cdot 10\text{-}12H_2O$ [1)18)19)22]

Meta-Uranocircit II $Ba(UO_2PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [26)27]

Meta-Uranocircit I $Ba(UO_2PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [26...28]

Uranocircit II $Ba(UO_2PO_4)_2 \cdot 10H_2O$ [26]

Meta-Torbernit $Cu(UO_2PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [12)18)31..34]

Torbernit $Cu(UO_2PO_4)_2 \cdot 8\text{-}12H_2O$ [31)32)34]

Bassetit $Fe(UO_2PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [38...40]

Sabugalit $HAl(UO_2PO_4)_4 \cdot 16H_2O$ [41]

Abernathyit $KUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$ [2)11]

Meta-Novacekit $Mg(UO_2AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [12...14]

Novacekit $Mg(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$ [14)17)18]

Meta-Uranospinit $Ca(UO_2AsO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [21]

Uranospinit $Ca(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$ [21)23...25]

Meta-Heinrichit $Ba(UO_2AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [21)29)30]

Heinrichit $Ba(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10\text{-}12H_2O$ [21)29]

Meta-Zeunerit $Cu(UO_2AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [14)23)24) 33...36]

Zeunerit $Cu(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10\text{-}16H_2O$ [14)33...37]

Meta-Kahlerit $Fe(UO_2AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [13)14]

Meta-Kirchheimerit $Co(UO_2AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [13)14]

andere Kationenarten zwischen den Schichten befinden. Auch ist teilweise PO_4^{3-} durch AsO_4^{3-} und umgekehrt ersetzt. Die Angaben über den Wassergehalt der einzelnen Minerale sind mit einigem Vorbehalt zu betrachten, da oft eine genaue Bestimmung des Wassers nicht möglich war oder nicht durchgeführt wurde.

2.2. Darstellung der Uranylphosphate und -arsenate

2.2.1. Allgemeines

Eine ganze Reihe von Autoren[1)4)14)17)21)24)27)36)42...60)] beschreibt in der Literatur die Darstellung von Uranylphosphaten und -arsenaten. Die dabei verwendeten Verfahren lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

a) Darstellung der einzelnen Verbindungen durch Fällung aus einer wäßrigen Lösung, die die für die Verbindungsbildung notwendigen Ionen enthält.
b) Darstellung nur einer Verbindung nach a) und anschließender Austausch der zwischen den $(UO_2XO_4)^-$-Schichten befindlichen Kationen gegen die gewünschten.

Einen Überblick über die einzelnen Syntheseverfahren nach a) gibt die Tabelle 2 und 3, über die nach b) die Tabelle 4. Dabei sind die in Tabelle 2 nicht aufgeführten Darstellungsarten für Hydrogenuranylphosphat und -arsenat gesondert in Tabelle 3 zusammengefaßt.
Obwohl alle diese Uranylphosphate und -arsenate mit Hydratwasser kristallisieren, wurde es in den Tabellen 2...4 nicht angegeben, da in den meisten Fällen der genaue Wassergehalt dieser Verbindungen nicht ermittelt wurde. Das liegt zum Teil daran, daß bei der Darstellung von künstlichen Uranglimmern je nach der Elektrolytkonzentration und Temperatur der Mutterlaugen und je nach der Luftfeuchtigkeit und Temperatur beim Trocknen der Präparate die Verbindungen wechselnde Mengen Wasser enthalten können.

Prinzip	Substanz	Verfahren	Autoren
Fällung aus einer Lösung, welche die für die Verbindungsbildung notwendigen Ionen enthält.	$Cu(UO_2AsO_4)_2$ $Ca(UO_2AsO_4)_2$	$CuCO_3$ bzw. $CaCO_3$ wird in überschüssiger H_3AsO_4 gelöst und mit $UO_2(NO_3)_2$-Lösung gefällt.	Winkler [24]
	KUO_2AsO_4	$K_2U_2O_7$ wird mit H_3AsO_4 digeriert.	Rimbach [44]
	$Mg(UO_2PO_4)_2$ $Mg(UO_2AsO_4)_2$	Basisches Magnesiumcarbonat wird in H_3PO_4 bzw. H_3AsO_4 gelöst und Uranylacetatlösung zugetropft.	Hartl [50,55]
	$M(UO_2AsO_4)_2$ M = Mg, Ca, Ba, Cu, Fe, Co	Uranylacetatlösung wird zu einer Lösung von Arsensäure + Chlorid, Acetat oder Nitrat des Metalls M gefügt derart, daß $M^{2+}: UO_2^{2+}: AsO_4^{3-} = 0,5...1:1:1$ ist.	Walenta [14, 21]
	MUO_2PO_4 M = Li, Na, K, Rb	Fällung äquivalenter Mengen von Uranylacetat und Phosphorsäure mit Überschuß von Alkalinitrat.	Muraveva, Zaborenko, Nemkova, Thieh-Ping Hang [57]
	$M(UO_2PO_4)_2$ M = Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Co, Ni	Fällung von Lösungen von $UO_2(NO_3)_2$ und dem Nitrat des Metalls M mit H_3PO_4 (M = Sr, Ba, Cu) oder Na_3PO_4 (M = Ca, Ni). Bei M = Co, Zn werden äquivalente Mengen eines dieser Acetate und Uranylacetat mit H_3PO_4 gefällt.	Pekarek, Vesely, Ullrich [58]
	$Mg(UO_2AsO_4)_2$?	Fällung von Lösungen von $MgCl_2$, Uranylacetat und saurem NH_4-Arsenat im Verhältnis 1 : 2 : 2.	Frondel [17]
	$Ca(UO_2AsO_4)_2$?	Fällung von Lösungen von $CaCl_2$, $UO_2(NO_3)_2$ und Na_2HAsO_4 im Verhältnis 1 : 2 : 2.	Mrose [49]

Tabelle 2 Übersicht über Syntheseverfahren für Uranyldoppelphosphate und -arsenate I. Fällungsverfahren.

Prinzip	Substanz	Verfahren	Autoren
Fällung bzw. Kristallisation aus einer Lösung, die die für die Verbindungsbildung notwendigen Ionen enthält.	HUO_2PO_4, HUO_2AsO_4	Fällung von Lösungen von H_3PO_4 bzw. H_3AsO_4 und Uranylnitrat oder -acetat	Werther [42]
	HUO_2PO_4	Fällung von Lösungen von $UO_2(NO_3)_2$ und NaH_2PO_4 mit anschließender Umkristallisation aus kochender verd. HCl.	Bourgeois [43] Ross [52]
	HUO_2PO_4	Fällung von Lösungen von H_3PO_4 und Uranylacetat.	Chretien, Kraft [45]
	HUO_2PO_4	Man läßt Uranylnitratlösung und konz. H_3PO_4 durch ein größeres Wasservolumen diffundieren.	Harris, Scott [46]
	HUO_2PO_4	Fällung von Lösungen von H_3PO_4, $UO_2(NO_3)_2$ und HNO_3 im Verhältnis 1 : 5 : 5.	Ryon, Kuhn [47]
	HUO_2AsO_4	Fällung von heißen, wäßrigen Lösungen von H_3AsO_4 und $UO_2(NO_3)_2$ im Verhältnis 2 : 1.	Mrose [48, 49]
	HUO_2PO_4, HUO_2AsO_4	Fällung von Lösungen von H_3PO_4 bzw. H_3AsO_4 und Uranylacetat im Verhältnis 3 : 1 . . . 8 : 1.	Hartl [55]
	HUO_2PO_4	Fällung von Lösungen von H_3PO_4 und $UO_2(NO_3)_2$ im Verhältnis 1,1 : 1. Ausbeute 82 %.	Schreyer, Baes [51] Schreyer [60]
	HUO_2PO_4	Langsame Kristallisation aus einer heißen Lösung von H_3PO_4 und Uranylacetat.	Weiß, Hartl, Hofmann [54]
	HUO_2AsO_4	Fällung von Lösungen von H_3AsO_4 und Uranylacetat im Verhältnis 2,3 : 1.	Hartl [55]
	HUO_2PO_4	Fällung von Lösungen von H_3PO_4 und UO_2^{2+}-Salz im Verhältnis $P/U > 2$	Pekarek, Benesova [56]

Tabelle 3 Übersicht über Syntheseverfahren für Hydrogenuranylphosphat und Hydrogenuranylarsenat

Prinzip	Substanz	Verfahren	Autoren
Umsetzung zwischen Festkörper und Lösung, bei der im Festkörper befindliche austauschfähige Kationen durch andere der Lösung ersetzt werden.	$M(UO_2PO_4)_2$ M = Mg, Ca, Ba, Cu, Mn, (Pb), Co, Ni	Digerieren von $NaUO_2PO_4$ mit Chloridlösungen des Metalls M.	Fairchild [4]
	$NaUO_2AsO_4$ $NH_4UO_2AsO_4$	HUO_2AsO_4 wird mit 1n-Lösungen von NaCl bzw. NH_4Cl versetzt.	Mrose [48, 49]
	$Ba(UO_2PO_4)_2$	$Ca(UO_2PO_4)_2$ wird bei 100°C mit konz. $BaCl_2$-Lösung behandelt.	Nuffield, Milne [27]
	$\overset{I}{M}\ UO_2PO_4$ $\overset{I}{M}$ = Na, K $M(UO_2PO_4)_2$ $\overset{II}{M}$ = Mg, Ca	HUO_2PO_4 wird mit Acetat- oder Boratlösungen der Alkalimetalle $\overset{I}{M}$ bzw. der Erdalkalimetalle $\overset{II}{M}$ geschüttelt.	Weiß, Hartl, Hofmann [54] Hartl [55]
	$\overset{I}{M}\ UO_2AsO_4$ $\overset{I}{M}$ = Li, Na, K $\overset{II}{M}(UO_2AsO_4)_2$ $\overset{II}{M}$ = Mg, Ca, Ba	$Mg(UO_2AsO_4)_2$ wird je 5mal mit dem 100fachen Überschuß einer Chloridlösung des betreffenden Kations umgesetzt.	Hartl [55]
	$M\ UO_2PO_4$ M = Na, K, Rb, Cs, NH_4	HUO_2PO_4 wird mehrmals mit 2n-Lösungen des entsprechenden Alkalinitrats gerührt.	Pekarek, Benesova [56]

Tabelle 4 Übersicht über Syntheseverfahren für Uranyldoppelphosphate und -arsenate II. Austauschverfahren.

Darüberhinaus kann die Darstellung von Uranglimmern bei entsprechenden Synthesebedingungen zu Produkten mit uneinheitlicher Belegung der "Kationenplätze" führen, da ja alle in der Reaktionslösung befindlichen Kationen an der Verbindungsbildung teilnehmen oder aber eingetauscht werden können. So sind z. B. die in Tabelle 2 aufgeführten Darstellungen von $Mg(UO_2AsO_4)_2$ nach Frondel[17] und von $Ca(UO_2AsO_4)_2$ nach Mrose[49] problematisch, da die Fällungslösungen noch zusätzlich NH_4^+-bzw. Na^+-Ionen enthalten.

Um zu einheitlichen, formelreinen Produkten zu gelangen, sollten also bei den Fällungsverfahren nach a) außer den zur Verbindungsbildung notwendigen Kationen (M^+ bzw. M^{2+}, UO_2^{2+}) keine fremden in der Lösung sein. Lediglich die Anwesenheit von H^+-Ionen kann man nicht ausschließen, da - um die Bildung von Uranaten oder basischen Uranylsalzen zu vermeiden - in saurem Medium gearbeitet werden muß. Konzentration und Verhältnis geeigneter Reaktionspartner müssen demnach so bestimmt werden, daß ein teilweiser Ersatz von M^+ bzw. M^{2+} durch H^+ oder UO_2^{2+} oder sogar die Bildung von unerwünschtem HUO_2XO_4 oder $(UO_2)_3(XO_4)_2$ unterbleibt.
Bei den Austauschverfahren nach b) ist die einheitliche Zusammensetzung der Produkte dann garantiert, wenn bewiesen werden kann, daß ein vollständiger Kationenaustausch in der gewünschten Richtung stattgefunden hat.

Hier sollte nun ein Darstellungsverfahren für Uranylphosphate und -arsenate ausgewählt und erprobt werden, das sich auch auf die Synthese der analogen Neptuniumverbindungen mit dem damit verbundenen Problem der Radioaktivität und der geringen Substanzmenge übertragen läßt. Es war also wünschenswert, daß die Reaktionen einfach und reproduzierbar verlaufen, keine störende Nebenreaktionen auftreten und definierte und leicht zu identifizierende Reaktionsprodukte entstehen.
Dem schien am besten eine Darstellung von Hydrogenuranylphosphat und -arsenat mit anschließendem Ersatz der austauschfähig gebundenen H^+-Ionen gegen die fraglichen Kationen zu

entsprechen. Denn bei einer Darstellung von HUO_2XO_4 aus H_3XO_4 und Uranylsalz müßte lediglich die Bildung von $(UO_2)_3(XO_4)_2$ verhindert werden. Die Vollständigkeit des Austauschs müßte durch quantitative Bestimmung der dabei entstehenden Säure zu kontrollieren sein.

2.2.2. Darstellung von Hydrogenuranylphosphat und -arsenat

In Tabelle 3 sind Syntheseverfahren für Hydrogenuranylphosphat und -arsenat angegeben.
Ein in einem Vorversuch nach einer Methode von Bourgeois[43] dargestelltes Präparat erwies sich als NH_4^+-haltig. Auch die von Ross[52] angegebenen Gitterkonstanten dieses "Hydrogenuranylphosphats" sprechen - wie noch später gezeigt wird - mehr für das Vorliegen von Ammoniumuranylphosphat.
Sonst wurde bei den übrigen Verfahren durchweg von Uranylsalz und Phosphorsäure bzw. Arsensäure ausgegangen.

Wird diese Reaktion, die nach der Gleichung

$$H_3XO_4 + UO_2^{2+} \rightleftharpoons HUO_2XO_4 + 2H^+$$

verläuft, in Kunststoff- oder Quarzgefäßen ausgeführt, so kann man sicher gehen, daß keine fremden Kationen eingetauscht werden. Als einzige störende Nebenreaktion ist nur noch die Bildung von $(UO_2)_3(XO_4)_2$ zu beachten, die man auch als Eintausch von UO_2^{2+}-Ionen in zuerst gebildetes HUO_2XO_4 oder als dessen Umfällung auffassen kann. Die Entstehung dieser unerwünschten Verbindung läßt sich vermeiden, wenn man bestimmte Werte für Konzentration und Verhältnis der Reaktionspartner einhält und auch die Reaktionstemperatur entsprechend wählt.

So konnte zwar in einem weiteren Vorversuch die Darstellung von $HUO_2AsO_4.4H_2O$ aus heißer wäßriger Lösung nach Mrose[48)49)] bestätigt werden, ein analoger Darstellungsversuch von $HUO_2PO_4.4H_2O$ aber führte zur Bildung von $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O$. Wurde dagegen die Reaktion bei Zimmertemperatur durchgeführt,

so entstand das gewünschte Hydrogenuranylphosphat.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe, die die Abhängigkeit der Hydrogenuranylphosphatbildung von der Konzentration und dem Verhältnis der Reaktionspartner bei Zimmertemperatur klären sollte, sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Dabei wurden Uranylnitrat- und Phosphorsäurelösungen verschiedener Konzentration (1m bis 0,001m) im molaren Verhältnis UO_2^{2+}/H_3PO_4 = 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 4 zusammengegeben und von den einzelnen Produkten Pulveraufnahmen gemacht.

Tabelle 5 Übersicht über die Abhängigkeit der $HUO_2PO_4.4H_2O$-Bildung von der Konzentration und dem Verhältnis der Reaktionspartner bei Zimmertemperatur

Molares Verhältnis UO_2^{2+}/H_3PO_4	Konzentration der Fällungslösungen vor der Niederschlagsbildung an UO_2^{2+} Mol/l	H_3PO_4 Mol/l	Charakterisierung der ausgefällten Produkte durch ihre Pulveraufnahmen
1 : 1	0,05	0,05	identisch mit $HUO_2PO_4.4H_2O$
1 : 2	$\geq$ 0,008	$\geq$ 0,016	
1 : 4	0,005	0,02	
1 : 1	0,025	0,025	weder identisch mit $HUO_2PO_4.4H_2O$ noch mit $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O$
1 : 2	$\leq$ 0,0033	$\leq$ 0,0066	
1 : 4	0,002	0,008	

Bei den Niederschlägen, deren Pulveraufnahmen weder der von $HUO_2PO_4.4H_2O$ noch der von $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O$ entsprechen, könnte es sich um Gemische dieser beiden Verbindungen, um Mischprodukte des Typs $(UO_2,H_2)(UO_2PO_4)_2.xH_2O$ oder um ein höheres Hydrat $(UO_2)_3(PO_4)_2.yH_2O (y > 4)$ handeln.

Natürlich wird durch die Charakterisierung der Produkte durch Pulveraufnahmen der Existenzbereich von $HUO_2PO_4.4H_2O$ nur grob abgegrenzt. Für eine Synthese dieser Verbindung ist es aber ausreichend, da man ja nur die in Tabelle 5 angegebenen Mindestkonzentrationen der Ausgangsstoffe entsprechend überschreiten muß.

Die Niederschläge von $HUO_2PO_4.4H_2O$ und $HUO_2AsO_4.4H_2O$ konnten mit dest. H_2O von Zimmertemperatur trotz mehrmaliger Wiederholung nicht völlig säurefrei gewaschen werden. Wie weitere Untersuchungen zeigten, rührt dieser Säuregehalt des Waschwassers nicht von noch anhaftender Mutterlauge her, sondern ist auf die Bildung von H_3XO_4 aus HUO_2XO_4 zurückzuführen. Schreyer und Baes[51)60)] verwendeten HNO_3- oder $HClO_4$-haltiges Waschwasser (0,01m), um so dieser Reaktion entgegenzuwirken. Bei den eigenen Versuchen wurden die Niederschläge von HUO_2XO_4 mehrmals möglichst rasch mit Eiswasser und anschließend mit Aceton ausgewaschen. So gelang es am besten, die Produkte ohne merkliche Veränderung von anhaftender Mutterlauge zu befreien.

Um die hier angeschnittenen Probleme der Bildung und Beständigkeit von HUO_2XO_4 näher erörtern zu können, wurde die Reaktion von Hydrogenuranylphosphat bzw. -arsenat mit Wasser und ihre Temperaturabhängigkeit untersucht und in Abschnitt 2.4. beschrieben.

Für die Darstellung von Hydrogenuranylphosphat und -arsenat wurden in der vorliegenden Arbeit wäßrige Lösungen von Phosphorsäure bzw. Arsensäure und Uranylnitrat im Verhältnis H_3XO_4/UO_2^{2+} = 4 : 1 und 2 : 1 bei Zimmertemperatur zusammengegeben und gerührt (Tabelle 6). Dabei waren die Lösungen vor der Ausfällung der Niederschläge 0,2m bzw. 0,1m an H_3XO_4 und 0,05m an UO_2^{2+}. Nach kurzer Zeit begannen sich gelbe Niederschläge abzuscheiden. Die Suspensionen wurden mehrere Stunden gerührt und über Nacht stehen gelassen. Der pH-Wert der überstehenden Lösungen betrug ungefähr 1. Die Niederschläge wurden

Darzustellende Verbindung	Eingesetzte Menge an		Molarität der Reaktionslösung vor der Niederschlagsbildung an		Röntgenaufnahmen	
	Uranylsalz	Säure	UO_2^{2+}	XO_4^{3-}	Tab.	Abb.
$HUO_2PO_4 \cdot 4\,H_2O$	2,5 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (5 mMol)	0,7 ml konz. H_3PO_4 (10 mMol)	0,05	0,1	14	46
	3 Ansätze: 25,1 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (50 mMol)	13,5 ml konz. H_3PO_4 (200 mMol)	0,05	0,2		
$HUO_2AsO_4 \cdot 4\,H_2O$	2,01 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (4 mMol)	1,04 g $3\,As_2O_5 \cdot 5\,H_2O$ (1,33 mMol)	0,05	0,1	35	60
	6,0 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (12 mMol)	3,1 g $3\,As_2O_5 \cdot 5\,H_2O$ (4 mMol)	0,05	0,1		
	3 Ansätze: 25,1 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (50 mMol)	26,0 g $3\,As_2O_5 \cdot 5\,H_2O$ (33,3 mMol)	0,05	0,2		

Tabelle 6 Darstellung von Hydrogenuranylphosphat und -arsenat

filtriert bzw. bei kleinen Ansätzen zentrifugiert und dekantiert, rasch dreimal mit Eiswasser und anschließend mit Aceton gewaschen und an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Die chemische Analyse bestätigte das Vorliegen von $HUO_2PO_4.4H_2O$ und $HUO_2AsO_4.4H_2O$. Beide Verbindungen wurden auf diese Weise feinkristallin erhalten; das Phosphat ist von leuchtend grünlich-gelber, das Arsenat von zitronengelber Farbe.

Durch langsames Zutropfen des Fällungsmittels und Altern des Niederschlags unter der Mutterlauge kann eine gewisse Vergrößerung der Kristalle erreicht werden, besonders wenn eine hohe Säurekonzentration vorliegt. Zu grob kristallinen Präparaten kommt man aber am besten, indem man Lösungen von Uranylnitrat und Phosphorsäure bzw. Arsensäure durch ein großes Wasservolumen diffundieren läßt.

Im einzelnen verliefen die Versuche so, daß in eine Petrischale von 300 ml zwei 3 ml-Bechergläser möglichst weit voneinander gestellt wurden, von denen eines die Säure, das andere die Uranylnitratlösung enthielt. Die Petrischale wurde mit destilliertem Wasser aufgefüllt bis beide Bechergläser bedeckt waren, abgedeckt und mehrere Wochen oder sogar Monate stehen gelassen. Die eingesetzte Phosphorsäure war 1 bis 3 molar, die Arsensäure 3 bis 10 molar und die Uranylnitratlösung 0,1 bis 0,2 molar. Das bedeutet für die Konzentrationen dieser Verbindungen in der Gesamtlösung vor der Abscheidung eines Niederschlags und bei vollkommener Mischung den 100sten Teil dieser Werte. Das Verhältnis H_3XO_4/UO_2^{2+} betrug 10 : 1 bis 50 : 1, und der pH-Wert der Lösungen bewegte sich zwischen 1,6 und 2,2.
Bei der Züchtung der $HUO_2PO_4.4H_2O$-Kristalle waren zuerst in dem Becherglas, das die Uranylnitratlösung enthielt, weiße Schleier zu beobachten, die sich als weißlich-gelber, schleimig aussehender Niederschlag im Glase absetzten. Mit der Zeit nahm die Teilchengröße in der Niederschlagsschicht von oben her unter Farbvertiefung zu, so daß nach 3 bis 6 Monaten nur

noch durchsichtige, tiefgelbe Kristalle vorhanden waren. Beim $HUO_2AsO_4.4H_2O$ begann das Kristallwachstum am Rande des Becherglases mit der Uranylnitratlösung und setzte sich zur Mitte hin fort. Mit dem bloßen Auge waren schieferartig geschichtete, quadratische Plättchen von gelber Farbe zu erkennen, die dann teilweise abbröckelten und auf den Boden des Becherglases sanken.
Nach 6 - 7 Wochen wurden diese Ansätze aufgearbeitet. In beiden Fällen wurden die Kristalle abgesaugt und rasch mit Eiswasser und Aceton gewaschen. Um die gut kristallisierten Substanzen in größerer Menge zu gewinnen, wurden noch Ansätze in Gefäßen gemacht, die ungefähr die 10fache Größe der obengenannten hatten.

Von gut ausgebildeten Kristallen von $HUO_2PO_4.4H_2O$ und $HUO_2AsO_4.4H_2O$ wurden neben Mikrophotographien (Bild 1 bis 6) Einkristallaufnahmen gemacht (Precession und Weissenberg)[61], die die Zugehörigkeit dieser Verbindungen zum tetragonalen System bestätigten und auch die mit D_{4h}^7-P4/nmm angegebene Raumgruppe[49)52)] wahrscheinlich sein ließen.

Für die genannten Synthesen wurden Lösungen von 85%iger H_3PO_4 in H_2O und von $3As_2O_5.5H_2O$ und $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ verwendet. Es handelte sich dabei um Präparate der Firma Merck, Darmstadt.

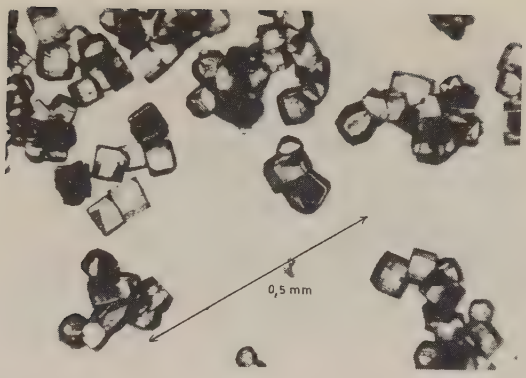


Bild 1 Mikroskopaufnahme von $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$
(90-fache Vergrößerung)

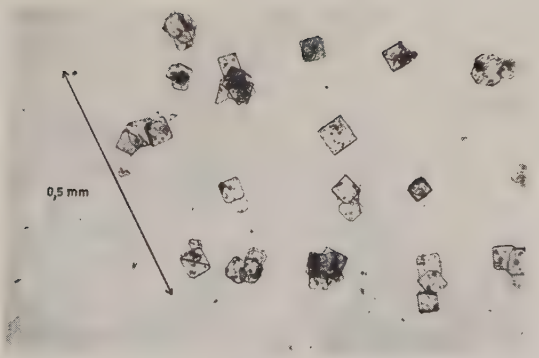


Bild 2 Mikroskopaufnahme von $HUO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$
(90-fache Vergrößerung)

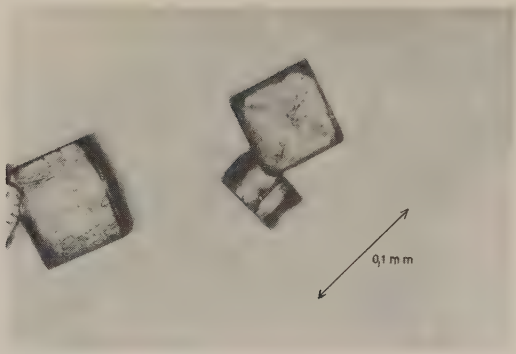


Bild 3 Mikroskopaufnahme von $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$
(230-fache Vergrößerung)

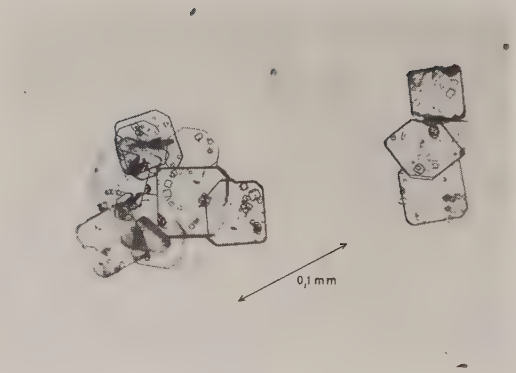


Bild 4 Mikroskopaufnahme von $HUO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$
(230-fache Vergrößerung)

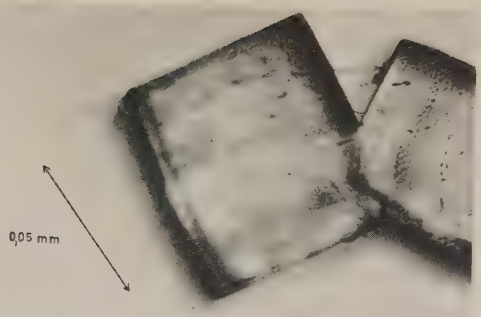


Bild 5 Mikroskopaufnahme von $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$
(570-fache Vergrößerung)

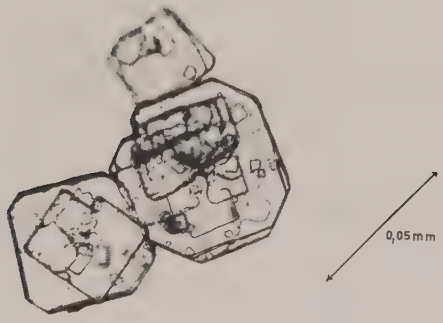


Bild 6 Mikroskopaufnahme von $HUO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$
(570-fache Vergrößerung)

2.2.3. Darstellung von Alkali- und Erdalkaliuranylphosphaten und -arsenaten

Durch Ersatz des austauschfähig gebundenen H^+ in HUO_2XO_4 durch entsprechende Kationen sollte eine Reihe von Uranylphosphaten und -arsenaten dargestellt werden:

$$HUO_2XO_4 + M^+ \longrightarrow MUO_2XO_4 + H^+$$

bzw.

$$2HUO_2XO_4 + M^{2+} \longrightarrow M(UO_2XO_4)_2 + 2H^+$$

Die Vollständigkeit dieses Austausches kann ohne langwierige Elementaranalyse des Produktes kontrolliert werden, wenn es gelingt, das freiwerdende H^+ eindeutig zu bestimmen. Da in der Reaktionslösung neben dem ausgetauschten H^+ noch das im Überschuß zugegebene M^+ bzw. M^{2+} mit dem dazugehörigen Anion vorliegt, muß man, wenn an eine Titration der Säure mit NaOH gedacht ist, von Salzen ausgehen, die diese Titration nicht stören. Am besten erfüllen die Alkali- und Erdalkalichloride diese Bedingung und wurden deshalb auch für die Darstellung herangezogen. Von dem etwa noch vorhandenen HUO_2XO_4 oder dem gebildeten MUO_2XO_4 bzw. $M(UO_2XO_4)_2$ ist keine Beeinträchtigung der Säuretitration zu erwarten, da diese verhältnismäßig schwer löslich sind und vor der Titration abgetrennt werden. Natürlich muß auch bei entsprechenden Bedingungen eine vollständige oder teilweise Reaktion des HUO_2XO_4 mit Wasser unter Bildung von H_3XO_4 in Betracht gezogen werden:

$$3HUO_2XO_4 \underset{}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} (UO_2)_3(XO_4)_2 + H_3XO_4$$

Dadurch könnte es schwieriger sein, das Titrationsergebnis richtig zu deuten. Potentiometrische Titrationen von HCl- und H_3PO_4-Lösungen und Gemischen der beiden Säuren bekannter Konzentration zeigten jedoch, daß es durchaus möglich ist, im Rahmen der erwünschten Genauigkeit die beiden Säuren nebeneinander zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen.

Wie orientierende Vorversuche zeigten, findet die Austauschreaktion in der gewünschten Richtung statt, wenn sowohl die Konzentration von M^+ bzw. M^{2+} in der Austauschlösung als auch das Verhältnis dieser Kationen zum eingesetzten HUO_2XO_4 entsprechend groß ist. Eine Bildung von $(UO_2)_3(XO_4)_2$ ist dann nicht mehr nachzuweisen.

Im einzelnen wurde bei der Darstellung von Alkali- und Erdalkaliuranylphosphaten und -arsenaten folgendermaßen verfahren: (Tabelle 7): Aliquote Mengen von Hydrogenuranylphosphat und -arsenat wurden bei kleinen Ansätzen in Zentrifugengläsern, bei größeren in Bechergläsern mit den 4n Lösungen von LiCl, NaCl, KCl, NH_4Cl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ und der 3n Lösung von $BaCl_2$ mit Magnetrührern 3 Tage lang kräftig gerührt. Die Alkali- und Erdalkalichloride lagen dabei in 60 bis 80fachem - bei einer Versuchsreihe sogar in 200fachem - Überschuß vor. Anschließend wurden die Suspensionen zentrifugiert, die Lösungen abpipettiert und der Bodenkörper mit Wasser, das den abgetrennten Lösungen zugefügt wurde, und zuletzt mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.
Der Verlauf der durch potentiometrische Titration der Lösungen erhaltenen Kurven zeigte eindeutig das Vorliegen einer starken einbasigen Säure, der erwarteten HCl. Eine eventuelle Beimischung von H_3XO_4 konnte nicht nachgewiesen werden. Es fand also nur Austausch des H^+ gegen Alkali- oder Erdalkaliionen statt, und zwar betrug er beim Hydrogenuranylphosphat im Mittel 99%, beim Hydrogenuranylarsenat 100%. Eine nochmalige Behandlung der Uranylverbindungen mit den entsprechenden Chloridlösungen brachte keine Ergebnisverbesserung.
Versuche, Lanthanidenelemente wie La^{3+} und Nd^{3+} einzutauschen schlugen fehl. Es bildeten sich unter Auflösung von HUO_2XO_4 die schwerlöslichen Lanthanidenphosphate.

Darzustellende Verbindung	Eingesetzte Menge Ausgangssubstanz in mg	Austauschlösung	Bedingungen	Titration des ausgetauschten H^+ (ml 0,1n NaOH) theor.	gef.	Röntgenaufnahmen Tab.	Abb.
$LiUO_2PO_4$	164,4	4n LiCl		3,75	3,71	18	44
$NaUO_2PO_4$	164,2	4n NaCl		3,75	3,65	20	45
KUO_2PO_4	165,3	4n KCl		3,77	3,73	22	47
$NH_4UO_2PO_4$	166,5	4n NH_4Cl		3,80	3,77	16	43
$Mg(UO_2PO_4)_2$	164,0	$HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$	4n $MgCl_2$		3,74	3,80	24	48
$Ca(UO_2PO_4)_2$	164,0	4n $CaCl_2$		3,74	3,78	28	50
$Sr(UO_2PO_4)_2$	164,9	4n $SrCl_2$		3,76	3,73	31	52
$Ba(UO_2PO_4)_2$	163,2	3n $BaCl_2$	6 ml	65 h bei Zimmertemp. turbiniert	3,72	3,54	34	54
$LiUO_2AsO_4$	154,2	4n LiCl			3,20	3,16	39	57
$NaUO_2AsO_4$	147,7	4n NaCl			3,06	3,05	41	59
KUO_2AsO_4	146,0	4n KCl			3,03	2,99	43	60
$NH_4UO_2AsO_4$	151,8	4n NH_4Cl			3,15	3,15	37	56
$Mg(UO_2AsO_4)_2$	143,1	$HUO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$	4n $MgCl_2$		2,97	2,99	47	62
$Ca(UO_2AsO_4)_2$	148,2	4n $CaCl_2$		3,07	3,08	51	64
$Sr(UO_2AsO_4)_2$	145,0	4n $SrCl_2$		3,01	3,03	53	65
$Ba(UO_2AsO_4)_2$	149,2	3n $BaCl_2$		3,10	3,12	57	67

Tabelle 7 Darstellung von Uranyldoppelphosphaten und -arsenaten

2.3. Analysen der Uranylphosphate und -arsenate

2.3.1. Allgemeines

Durch die bei der Darstellung der Alkali- und Erdalkaliuranylphosphate und -arsenate durchgeführte quantitative Bestimmung des aus HUO_2XO_4 ausgetauschten H^+ erübrigt sich eine Elementaranalyse dieser Verbindungen. Es muß lediglich die chemische Zusammensetzung von $HUO_2PO_4.4H_2O$ und $HUO_2AsO_4.4H_2O$ belegt und der Wassergehalt der einzelnen Uranglimmer bestimmt werden.
Die Bestimmung dieses Wassergehaltes ist äußerst schwierig, da er bei einigen Verbindungen sehr stark schwankt und bei Lagerung der Präparate an offener Luft schon durch wechselnde Raumtemperatur und Luftfeuchtigkeit beeinflußt wird. Von den feinpulverisierten Substanzen wurden Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer gemacht, Strichdiagramme angefertigt und diese - wie in Abschnitt 4.3. gezeigt wird - mit schon bekannten Diagrammen nach der ASTM-Kartei verglichen.

Dieses führte auch zu einer Identifizierung der meisten dargestellten Uranglimmer.

2.3.2. Bestimmung von Uran, Phosphor und Arsen

Zur Analyse von Hydrogenuranylphosphat und -arsenat wurden bestimmte Mengen der Substanzen in Salpetersäure gelöst, die Lösungen in Meßkolben gegeben und mit Wasser aufgefüllt. Aliquote Teile dieser beiden Lösungen wurden nun für die Analyse der Verbindungen herangezogen.
Bei der gravimetrischen Bestimmung des Urans als Uranoxinat[63] erübrigt sich eine Abtrennung von Phosphat und Arsenat, wenn nach Sen Sarma und Mallik[64] durch Zugabe von EDTA das UO_2^{2+} bis zu einem für die Fällung mit Oxin maßgeblichen pH von ungefähr 5,5 komplex in Lösung gehalten wird. Es fällt dann ein ziegelroter Niederschlag von Uranoxinat - und nicht etwa Uranylphosphat oder -arsenat - aus. Nach dem Abfiltrieren wird der

Niederschlag bei 105°C getrocknet und gelangt als $UO_2(C_9H_6NO)_2.C_9H_7NO$ zur Auswaage. Durch Verglühen des Oxinats bei 850°C zu U_3O_8 und Wägung dieses Oxids kann überprüft werden, ob eventuell Oxin mitausgefallen ist.
Das Phosphat wurde wie bei Schreyer und Baes[51] durch Ionenaustausch vom Uran abgetrennt. Eine mit Dowex-50 gefüllte Austauschersäule wird zuerst mit 3n HCl und anschließend mit der gleichen Menge H_2O gewaschen. Dann läßt man die verdünnte Uranylphosphatlösung langsam durch die Säule fließen und wäscht solange mit Wasser nach bis es neutral ist. In den vereinigten Flüssigkeitsmengen wurde das Phosphat nach der Magnesiumammoniumphosphat-Methode[65] bestimmt.
Das Arsen wurde nach Reduktion mit Hydrazinsulfat zum As^{3+} als $AsCl_3$ aus salzsaurer Lösung abdestilliert[66] und im Destillat gegen Methylrot als Indikator mit 0,1n $KBrO_3$-Lösung titriert.

Es ergaben sich folgende Analysenwerte:

für $HUO_2PO_4.4H_2O$	U :	54,2% (theor. 54,3%)
	PO_4 :	21,5% (theor. 21.7%)
und für $HUO_2AsO_4.4H_2O$	U :	49,1% (theor. 49,4%)
	AsO_4 :	28,6% (theor. 28,8%)

2.3.3. Kristallwasserbestimmung

Der Wassergehalt von Hydrogenuranylphosphat und -arsenat und den Alkali- und Erdalkaliuranylphosphaten und -arsenaten, die nach der in Abschnitt 2.2. beschriebenen Darstellung alle als Hydrate vorlagen, wurde nach zwei Verfahren bestimmt:

1) Gravimetrische Bestimmung durch Erhitzen der Substanzen im trockenen Sauerstoffstrom auf 600 - 800°C und Absorption des Wassers an Magnesiumperchlorat.

2) Bestimmung des Kristallwassers nach einer modifizierten Karl-Fischer-Methode[67]. Hierbei werden die zu untersu-

chenden Substanzen in absolutem Methanol gelöst oder suspendiert und das Wasser mit Karl-Fischer-Reagenz[68], einer Lösung von Jod und Schwefeldioxid in Pyridin, titriert:

$$H_2O + J_2 + SO_2 + CH_3OH \xrightarrow{\text{Pyridin}} 2HJ + HSO_4CH_3$$

Bryant, Mitchell und Mitarbeiter[69] bestimmten nach dieser Methode das Hydratwasser einer Reihe von Salzen.

Der Endpunkt der Titration kann visuell bestimmt werden, da ein Überschuß von Karl-Fischer-Lösung eine gelbbraune Verfärbung der titrierten Lösung ergibt. Allerdings läßt sich dieser Farbumschlag nur schlecht erkennen, weshalb das Ende der Titration potentiometrisch nach der sogenannten "Dead-Stop-Methode" ermittelt wurde[70], um genauere Ergebnisse zu bekommen. Der Endpunkt wird hierbei durch das Zurückgehen des Galvanometers bzw. eines an das Meßgerät (pH-Meter von Polymetron) angeschlossenen Schreibers in die Nullstellung angezeigt, die dann mindestens 10 Minuten beibehalten werden sollte. Die Titration muß wegen der Empfindlichkeit der Karl-Fischer-Lösung unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden. Deshalb wurde ein Bürettensystem entwickelt (Abb. 1), das eine Titration unter völligem Luftabschluß gestattet und gleichzeitig bei einem Probenwechsel den Kontakt der Karl-Fischer-Lösung mit der Außenluft weitgehend verhindert und so dazu beiträgt, daß sich deren Titer während einer ganzen Reihe von Versuchen kaum ändert. Das Bürettensystem bestand aus zwei mit Vorratsgefäßen versehenen Büretten - einer 5ml-Bürette für die Karl-Fischer-Lösung und einer 50 ml-Bürette für absolutes Methanol -, die beide in das Titrationsgefäß, in das zwei Platinelektroden für die potentiometrische Endpunktbestimmung eingeschmolzen waren, mündeten. Der notwendige Druckausgleich zwischen Titrationsgefäß und Büretten wurde durch Kapillarrohre hergestellt und damit vermieden, daß bei einem Wechsel des Titrationsgefäßes nennenswerte

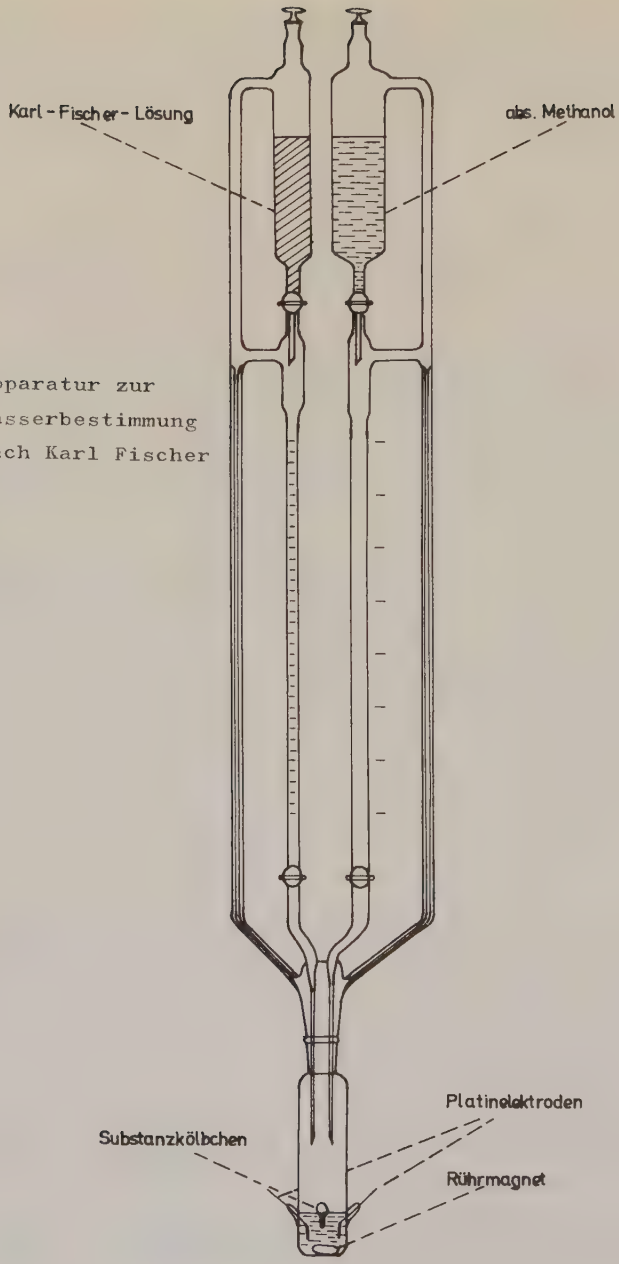


Abb. 1 Apparatur zur Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Mengen von Luftfeuchtigkeit in die Büretten diffundieren konnten. Als Eichsubstanzen für die Titerbestimmung der Karl-Fischer-Lösung dienten Bariumchloriddihydrat $BaCl_2.2H_2O$ und di-Natriumtartratdihydrat $C_4H_4Na_2O_8.2H_2O$. Diese beiden Salze, wie auch die zu untersuchenden Uranylphosphate und -arsenate, wurden in entsprechender Menge in dünnwandige Kölbchen eingewogen, und diese dann abgeschmolzen. Das Abschmelzen muß so vonstatten gehen, daß dabei die Substanzen nicht erwärmt werden und Wasser verlieren. Eine abschließende Wägung brachte Gewichtsverlust von unter 0,1 mg, was ungefähr 0,1% der Einwaage entsprach. Zur Titration wurde ein derartiges Kölbchen vorsichtig in das Titrationsgefäß, in dem sich ein Rührmagnet befand, gebracht, und das Gefäß an die Apparatur angeschlossen. Nach Zugabe von 10 - 15 ml durch fraktionierte Destillation und Kochen mit Magnesium und Spuren von Jod absolutiertem Methanol[71)] wurde durch tropfenweise Zugabe der Karl-Fischer-Lösung unter Rühren innerhalb 1/2 Stunde die im Raum über der eingeschmolzenen Probe vorhandene Feuchtigkeit titriert. Erst dann konnte nach Zertrümmerung des Kölbchens mit Hilfe des Rührmagneten die eigentliche Titration des Kristallwassers, die ungefähr eine Stunde dauerte, beginnen. Die Menge der Proben war so berechnet, daß man einen Auslauf von 4 - 5 ml hatte. Der Titer der Lösung (5 mg H_2O / ml) änderte sich nach zehnmaligem Probenwechsel um etwa 1%. Geht man bei einer Einwaage von 100 mg von einem 10 - 20%igem Wassergehalt der Substanzen aus und rechnet mit einem Titrierfehler von 0,04 ml (Tropfengröße 0,01 ml), so ergibt sich für diese Wasserbestimmungsmethode ein Fehler von höchstens 3%, während bei der gravimetrischen Bestimmung Fehler bis zu 10% auftraten.

Der Wassergehalt der hier vorliegenden Uranglimmer ließ sich nach dieser Methode bestimmen. Lediglich beim tertiären Uranylphosphat $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O$ wurde ein viel zu geringer Wert gefunden.

Die Ergebnisse der beiden Wasserbestimmungsmethoden sind in Abschnitt 2.5.4.3. angegeben und werden dort mit denen durch thermischen Wasserabbau erzielten verglichen und diskutiert.

2.4. Untersuchung der Reaktion von Hydrogenuranylphosphat und -arsenat mit Wasser

Nachdem sowohl bei der Darstellung von Hydrogenuranylphosphat und -arsenat, als auch bei der Umsetzung dieser beiden Verbindungen mit Alkali- und Erdalkalichloriden als störende Nebenreaktion unter entsprechenden Bedingungen eine Bildung von $(UO_2)_3(XO_4)_2$ und H_3XO_4 beobachtet worden war, sollte diese Reaktion und vor allem ihre Temperaturabhängigkeit näher untersucht werden. Man kann die Reaktion auf zweierlei Weise formulieren:

$$3HUO_2XO_4 \xrightleftharpoons{H_2O} (UO_2)_3(XO_4)_2 + H_3XO_4 \qquad (1)$$

$$2HUO_2XO_4 + UO_2^{2+} \xrightleftharpoons{H_2O} (UO_2)_3(XO_4)_2 + 2H^+ \qquad (2)$$

Geht man -wie hier - bei der Untersuchung von HUO_2XO_4 aus, das man in Wasser reagieren läßt, so eignet sich Gleichung (1) besser für die Beschreibung der Reaktion. In erster Näherung sollte dann die H_3XO_4-Gesamtkonzentration in der Lösung Auskunft über die Lage des Gleichgewichts geben, da ja sowohl HUO_2XO_4 als auch $(UO_2)_3(XO_4)_2$ als schwerlösliche Bodenkörper vorliegen.

Bei den einzelnen Versuchen wurde in ein an einen Thermostaten angeschlossenes doppelwandiges Gefäß Hydrogenuranylphosphat bzw. -arsenat eingewogen (0,5 bis 5 g), 50 ml destilliertes Wasser dazugegeben und kräftig mit einem Rührmagneten gerührt. Die Substanzmengen waren so berechnet, daß nach Einstellung des Gleichgewichts noch mindestens die Hälfte unverändert vorlag. Lediglich bei den Versuchen, in denen festgestellt werden sollte, welche Rührzeit bis zur Gleichgewichtseinstellung erforderlich ist, lagen die Einwaagen so, daß eine vollständige

Umsetzung des HUO_2XO_4 zu $(UO_2)_3(XO_4)_2$ eintreten konnte. Es zeigte sich, daß bei kräftiger Rührung 20 Stunden ausreichten, wohingegen bei schwachem Rühren oder Schütteln ein Mehrfaches dieser Zeit notwendig ist. Nach einstündigem Absetzen des Bodenkörpers wurde der größte Teil der überstehenden Lösung vorsichtig abpipettiert, der Rest der Suspension in ein auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebrachtes dickwandiges Zentrifugenglas gegeben, zentrifugiert und dekantiert und die vereinigten Lösungen mit der Glaselektrode potentiometrisch titriert. Die Titrationskurven zeigten eindeutig das Vorliegen von H_3PO_4 bzw. H_3AsO_4.

In Tabelle 8 sind die bei den jeweiligen Versuchstemperaturen gemessenen Säurekonzentrationen angegeben und Abb. 2 zeigt die graphische Darstellung dieser Werte.

Tabelle 8 Gleichgewichtskonzentration von H_3XO_4 bei verschiedenen Temperaturen über HUO_2XO_4 und $(UO_2)_3(XO_4)_2$ als Bodenkörper

Temperatur in °C	Gesamtkonzentration an H_3PO_4 in mMol/l	Temperatur in °C	Gesamtkonzentration an H_3AsO_4 in mMol/l
0	0,3	0	0,2
15	1,1	15	1,0
20	3,0	30	1,6
25	5,8	40	2,1
26,5	6,5	50	3,0
30	9,1	60	4,4
33	12,2	65	8,6
34,5	13,9	67	9,8
35	14,7	70	14,0
37	17,2	75	18,7
38	19,0		
39	26,4		
40	40,7		

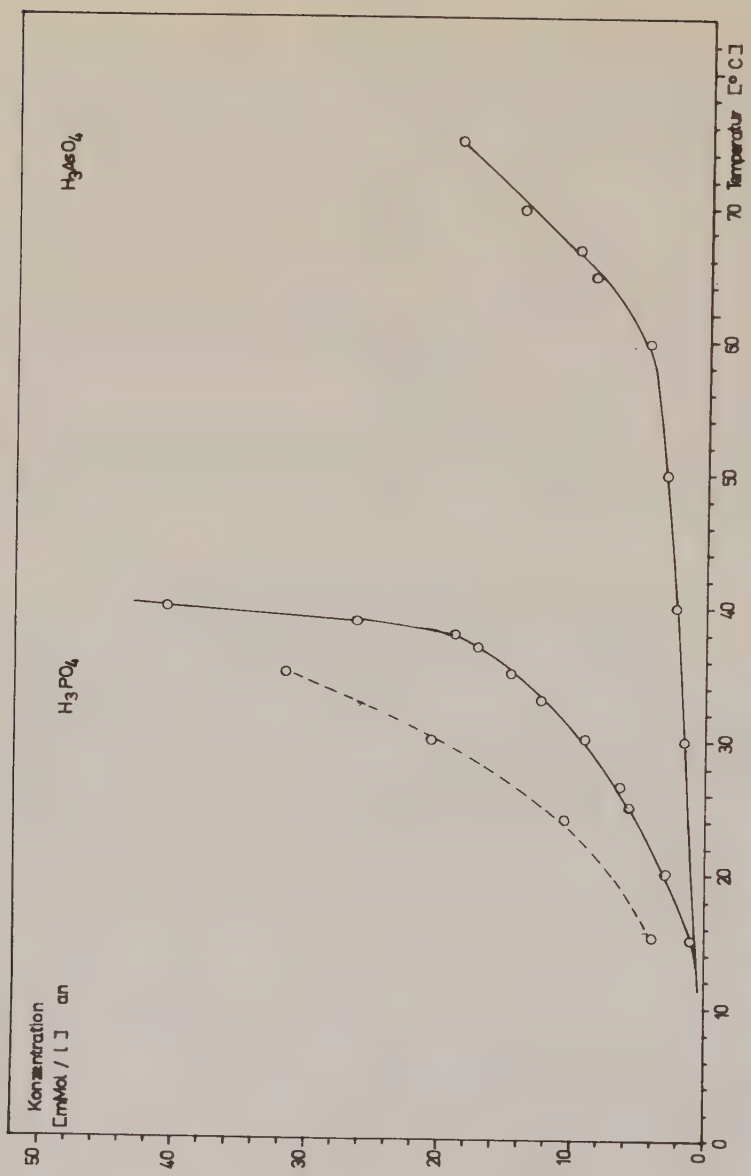


Abb. 2 H_3XO_4-Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktion

$3\ HUO_2XO_4 \rightleftharpoons (UO_2)_3(XO_4)_2 + H_3XO_4$

Die gestrichelte Kurve über der ausgezogenen H_3PO_4-Kurve in Abb. 2 gibt die H_3PO_4-Gleichgewichtskonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen wieder, die erhalten wurden, wenn man $HUO_2PO_4.4H_2O$ mit Wasser zuerst über 50°C erhitzt und dann sich das Gleichgewicht bei den jeweiligen Temperaturen einstellen läßt (Tabelle 9). Bei $HUO_2AsO_4.4H_2O$ konnte so ein Verhalten nicht festgestellt werden.

Tabelle 9 Gleichgewichtskonzentration von H_3PO_4 bei verschiedenen Temperaturen über HUO_2PO_4 und $(UO_2)_3(PO_4)_2$ als Bodenkörper ($HUO_2PO_4.4H_2O$ zuerst mit Wasser auf über 50°C erhitzt)

Temperatur in °C	15	25	30	35
Gesamtkonzentration an H_3PO_4 in mMol/l	4,0	10,6	20,3	31,5

Legt man für die untersuchte Reaktion Gleichung (1) zu Grunde und ermittelt daraus die Gleichgewichtskonstante, so erhält man folgenden Wert:

$$K = \frac{[H_3XO_4]\ [(UO_2)_3(XO_4)_2]}{[HUO_2XO_4]^3}$$

Da bei Anwesenheit von festem HUO_2XO_4 und festem $(UO_2)_3(XO_4)_2$ deren Konzentrationen in der Lösung konstant sind, kommt man zu einer weiteren Gleichgewichtskonstanten:

$$K_c = [H_3XO_4]$$

Dabei handelt es sich nach dieser Formulierung bei H_3XO_4 um die undissoziierte und unkomplexierte Säure. Aus den gemessenen Werten für die Gesamtsäure, läßt sich, wenn man von einer Komplexbildung absieht und nur die erste Dissoziations-

stufe berücksichtigt, mit Hilfe der ersten Dissoziationskonstanten die Konzentration der undissoziierten Säure und damit K_c berechnen.

In den Tabellen 10 und 11 sind die Meßwerte zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten, in Tabelle 12 die ermittelten thermodynamischen Parameter angegeben. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ist aus Abb. 3 zu ersehen. Da keine exakte Linearität über den gesamten Temperaturbereich zwischen $\ln K_c$ und 1/T vorliegt, beziehen sich die gemachten Annahmen also nur auf solche Teilbereiche, in denen die Kurven tatsächlich linear verlaufen.

Pekarek[59] bestimmte die Löslichkeitsprodukte von HUO_2PO_4 und $(UO_2)_3(PO_4)_2$ und berechnete daraus und mit Hilfe der Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure die Gleichgewichtskonzentration dieser Säure. Er gibt an, daß bei einer Temperatur von 20°C in der Gleichgewichtslösung eine konstante Phosphorsäurekonzentration von $2{,}82.10^{-3}$ Mol/l vorliegt. Dieser Wert stimmt gut mit dem für diese Temperatur gefundenen von $3{,}0.10^{-3}$ Mol/l überein.
Schreyer und Baes[51)72] fanden im Zusammenhang mit Löslichkeitsbestimmungen von Uranylorthophosphaten in Phosphorsäure bei 25°C eine Gesamtphosphatkonzentration (H_3PO_4 + PO_4^{3-} aus gelöstem Uranylphosphat) von $1{,}4.10^{-2}$ Mol/l am Gleichgewichtspunkt, während eigene Versuche bei dieser Temperatur einen Wert von $5{,}8.10^{-3}$ Mol/l lieferten. Allerdings gingen die genannten Autoren bei ihren Versuchen nicht wie hier von $HUO_2PO_4.4H_2O$ und Wasser aus, sondern von $HUO_2PO_4.4H_2O$ oder - vor allem in der Nähe des Gleichgewichtspunktes - von $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O$, die sie mit Phosphorsäurelösungen verschiedener Konzentration schüttelten. Das tertiäre Uranylphosphat $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O$ war vorher durch Digerieren von $NH_4UO_2PO_4.3H_2O$ bei 100°C in 0,8m HNO_3 dargestellt worden[47]. Eine bessere Übereinstimmung ist beim Vergleich des Schreyer und Baesschen Wertes mit dem Meßwert für die Gesamtphosphorsäurekonzentration ($10{,}6.10^{-3}$ Mol/l) festzustellen, der aus derjenigen Versuchs-

Die gestrichelte Kurve über der ausgezogenen H_3PO_4-Kurve in Abb. 2 gibt die H_3PO_4-Gleichgewichtskonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen wieder, die erhalten wurden, wenn man $HUO_2PO_4.4H_2O$ mit Wasser zuerst über 50°C erhitzt und dann sich das Gleichgewicht bei den jeweiligen Temperaturen einstellen läßt (Tabelle 9). Bei $HUO_2AsO_4.4H_2O$ konnte so ein Verhalten nicht festgestellt werden.

Tabelle 9 Gleichgewichtskonzentration von H_3PO_4 bei verschiedenen Temperaturen über HUO_2PO_4 und $(UO_2)_3(PO_4)_2$ als Bodenkörper ($HUO_2PO_4.4H_2O$ zuerst mit Wasser auf über 50°C erhitzt)

Temperatur in °C	15	25	30	35
Gesamtkonzentration an H_3PO_4 in mMol/l	4,0	10,6	20,3	31,5

Legt man für die untersuchte Reaktion Gleichung (1) zu Grunde und ermittelt daraus die Gleichgewichtskonstante, so erhält man folgenden Wert:

$$K = \frac{[H_3XO_4]\ [(UO_2)_3(XO_4)_2]}{[HUO_2XO_4]^3}$$

Da bei Anwesenheit von festem HUO_2XO_4 und festem $(UO_2)_3(XO_4)_2$ deren Konzentrationen in der Lösung konstant sind, kommt man zu einer weiteren Gleichgewichtskonstanten:

$$K_c = [H_3XO_4]$$

Dabei handelt es sich nach dieser Formulierung bei H_3XO_4 um die undissoziierte und unkomplexierte Säure. Aus den gemessenen Werten für die Gesamtsäure, läßt sich, wenn man von einer Komplexbildung absieht und nur die erste Dissoziations-

stufe berücksichtigt, mit Hilfe der ersten Dissoziationskonstanten die Konzentration der undissoziierten Säure und damit K_c berechnen.

In den Tabellen 10 und 11 sind die Meßwerte zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten, in Tabelle 12 die ermittelten thermodynamischen Parameter angegeben. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ist aus Abb. 3 zu ersehen. Da keine exakte Linearität über den gesamten Temperaturbereich zwischen $\ln K_c$ und 1/T vorliegt, beziehen sich die gemachten Annahmen also nur auf solche Teilbereiche, in denen die Kurven tatsächlich linear verlaufen.

Pekarek[59)] bestimmte die Löslichkeitsprodukte von HUO_2PO_4 und $(UO_2)_3(PO_4)_2$ und berechnete daraus und mit Hilfe der Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure die Gleichgewichtskonzentration dieser Säure. Er gibt an, daß bei einer Temperatur von 20°C in der Gleichgewichtslösung eine konstante Phosphorsäurekonzentration von $2{,}82.10^{-3}$ Mol/l vorliegt. Dieser Wert stimmt gut mit dem für diese Temperatur gefundenen von $3{,}0.10^{-3}$ Mol/l überein.
Schreyer und Baes[51)72)] fanden im Zusammenhang mit Löslichkeitsbestimmungen von Uranylorthophosphaten in Phosphorsäure bei 25°C eine Gesamtphosphatkonzentration (H_3PO_4 + PO_4^{3-} aus gelöstem Uranylphosphat) von $1{,}4.10^{-2}$ Mol/l am Gleichgewichtspunkt, während eigene Versuche bei dieser Temperatur einen Wert von $5{,}8.10^{-3}$ Mol/l lieferten. Allerdings gingen die genannten Autoren bei ihren Versuchen nicht wie hier von $HUO_2PO_4.4H_2O$ und Wasser aus, sondern von $HUO_2PO_4.4H_2O$ oder - vor allem in der Nähe des Gleichgewichtspunktes - von $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O$, die sie mit Phosphorsäurelösungen verschiedener Konzentration schüttelten. Das tertiäre Uranylphosphat $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O$ war vorher durch Digerieren von $NH_4UO_2PO_4.3H_2O$ bei 100°C in 0,8m HNO_3 dargestellt worden[47)]. Eine bessere Übereinstimmung ist beim Vergleich des Schreyer und Baesschen Wertes mit dem Meßwert für die Gesamtphosphorsäurekonzentration ($10{,}6.10^{-3}$ Mol/l) festzustellen, der aus derjenigen Versuchs-

Tabelle 10 Meßwerte zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion

$3\ HUO_2PO_4 \rightleftharpoons (UO_2)_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$

T [°K]	$T^{-1}.10^3$ [°K^{-1}]	$K_c.10^3 = [H_3PO_4].10^3$ [Mol.l^{-1}]	ln K_c
273	3.663	0.01	-11.513
288	3.472	0.12	- 9.020
293	3.413	0.70	- 7.260
298	3.356	2.00	- 6.213
299.5	3.339	2.38	- 6.038
303	3.300	3.93	- 5.539
306	3.268	5.94	- 5.126
307.5	3.252	7.10	- 4.947
308	3.247	7.65	- 4.873
310	3.226	9.47	- 4.659
311	3.215	10.81	- 4.527
312	3.205	16.34	- 4.114
313	3.195	27.70	- 3.586

Das eingesetzte $HUO_2PO_4.4H_2O$ wurde zuerst im Wasser auf über 50°C erhitzt

288	3.472	1.08	- 6.831
298	3.356	4.75	- 5.349
303	3.300	11.47	- 4.468
308	3.247	20.08	- 3.908

Tabelle 11 Meßwerte zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion

$3\ HUO_2AsO_4 \rightleftharpoons (UO_2)_3(AsO_4)_2 + H_3AsO_4$

T [°K]	$T^{-1}.10^3$ [°K^{-1}]	$K_c.10^3 = [H_3AsO_4].10^3$ [Mol.l^{-1}]	ln K_c
273	3.663	0.005	-12.206
288	3.472	0.12	- 9.071
303	3.300	0.29	- 8.132
313	3.195	0.51	- 7.587
323	3.096	0.98	- 6.932
333	3.003	1.88	- 6.279
338	2.959	4.72	- 5.357
340	2.941	5.67	- 5.172
343	2.915	8.98	- 4.712
348	2.874	13.09	- 4.336

Tabelle 12 Thermodynamische Parameter der Reaktion

$3\ HUO_2XO_4 \rightleftharpoons (UO_2)_3(XO_4)_2 + H_3XO_4$

Parameter	X = P	P (über 50°C)	As
ΔH° [Kcal/Mol]	32,5	26,2	17,8
ΔG°_{298} [Kcal/Mol]	3,9	3,1	5,3
ΔS°_{298} [cal/Grad.Mol]	96	77	42

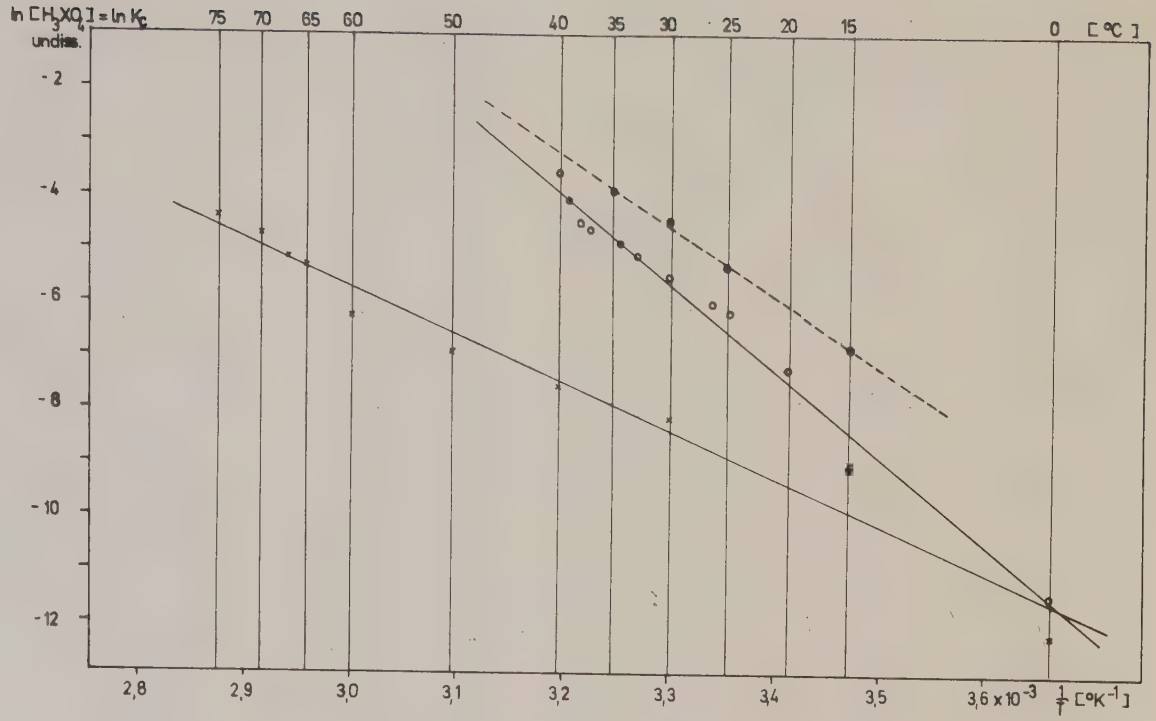


Abb. 3 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_c der Reaktion

$3\ HUO_2XO_4 \rightleftharpoons (UO_2)_3(XO_4)_2 + H_3XO_4$

x = HUO_2AsO_4; o = HUO_2PO_4; • = HUO_2PO_4 (zuerst mit Wasser auf über 50° C erhitzt)

reihe stammt, in der das eingesetzte $HUO_2PO_4.4H_2O$ mit Wasser zunächst auf über 50°C erhitzt worden war (Abb. 2 gestrichelte Kurve). Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, daß wahrscheinlich zwei verschiedene Bodenkörper vorliegen. Bei einem handelt es sich um $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O$, beim anderen um $(UO_2)_3(PO_4)_2.xH_2O$. Läßt man also bei Temperaturen von 0 bis ungefähr 50°C $HUO_2PO_4.4H_2O$ mit Wasser reagieren, dann bildet sich nicht $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O$, sondern ein höheres Hydrat. Die Wasserbestimmung ergab einen Wert für x von ca. 6, und die Pulveraufnahme deckte sich nicht mit der des 4-Hydrats (Abb. 4), das bei Temperaturen über 50°C entstand und durch chemische Analyse und Röntgendiagrammvergleiche bestätigt werden konnte. Im Falle des Arsenats dürfte es sich um $(UO_2)_3(AsO_4)_2.10\text{-}12H_2O$ handeln (Abb. 5), während für die Bildung von $(UO_2)_3(AsO_4)_2.4H_2O$ unter diesen Bedingungen keine Anzeichen vorlagen. Ein tertiäres Uranylarsenat mit ca. 4 Hydratwassermolekeln wurde durch Erhitzen von $(UO_2)_3(AsO_4)_2.10\text{-}12H$ auf 110°C und anschließendem Stehenlassen an offener Luft erhalten.

Ergänzende Versuche zeigten, daß bei hohen Alkali- und Erdalkalikonzentrationen wie sie in den Austauschlösungen vorliegen, keine Bildung von $(UO_2)_3(XO_4)_2$ zu beobachten ist.

2.5. Thermischer Wasserabbau von Uranylphosphat- und -arsenathydraten

2.5.1. Allgemeines

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes der dargestellten Uranglimmer zeigte sich (Abschnitt 2.3.3.), daß einige dieser Verbindungen je nach Feuchtigkeit und Temperatur bei Trocknung und Lagerung an offener Luft einen verschiedenen Wassergehalt besitzen können. Dabei scheint es sich in diesen Fällen nicht unbedingt um ausgeprägte Hydratstufen zu handeln, sondern möglicherweise um Hydratbereiche. Auch die Möglichkeit einer kontinuierlichen Wasseraufnahme und -abgabe ist nicht

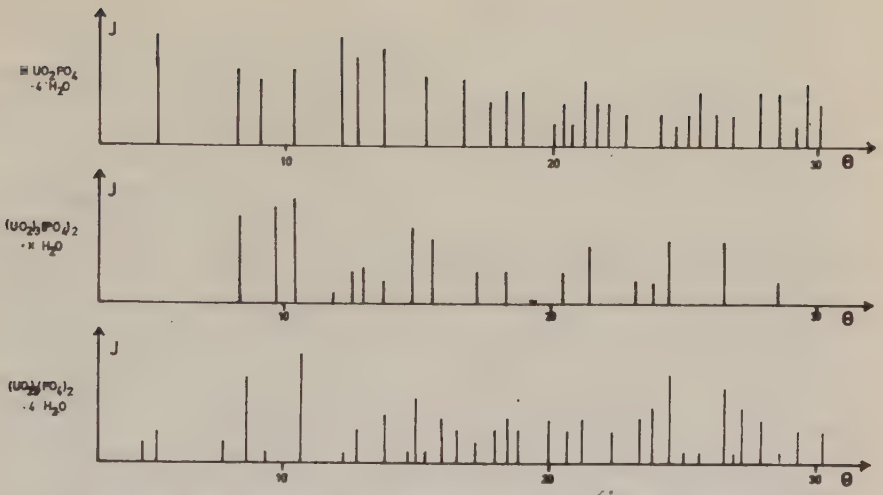


Abb. 4 Vergleich der Röntgendiagramme von Hydrogenuranylphosphat-4-Hydrat, Uranylphosphat-x-Hydrat (x = 6) und Uranylphosphat-4-Hydrat.

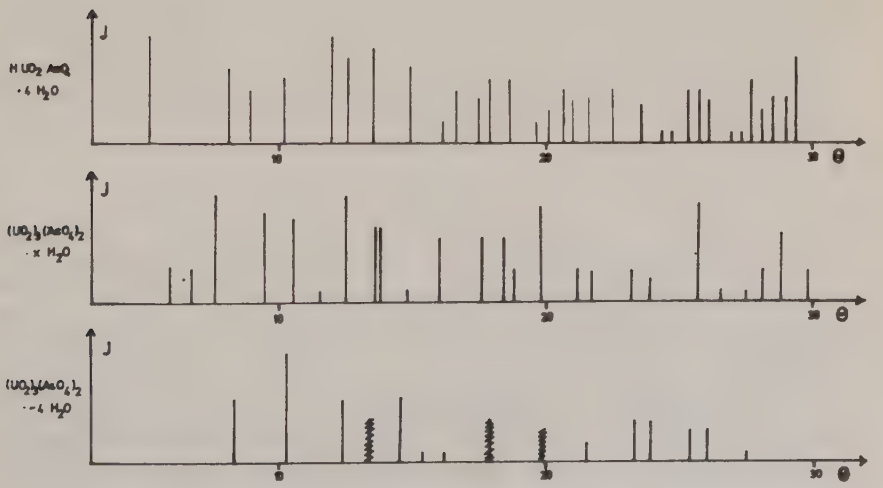


Abb. 5 Vergleich der Röntgendiagramme von Hydrogenuranylarsenat-4-Hydrat, Uranylarsenat-x-Hydrat (x = 10-12) und Uranylarsenalt-4-Hydrat.

auszuschließen.
Wichtig war es nun vor allem - im Hinblick auf die geplante Identifizierung der analogen Neptuniumverbindungen durch Röntgendiagrammvergleich - zu wissen, inwieweit die Kristallstruktur vom Wassergehalt abhängt. Es sollte daher durch thermischen Wasserabbau versucht werden, festzustellen, ob und welche Hydratstufen oder -bereiche bei den einzelnen Uranglimmern auftreten. In Abschnitt 4.3. wird dann beschrieben, welche Röntgenstrukturen ihnen zugeordnet werden können. Auch bei den natürlichen Uranglimmern (Tabelle 1) wurden in vielen Fällen verschiedene Hydrate der einzelnen Verbindungen gefunden, die nach den Tabellen von Strunz[7] in eine Uranit-Reihe (ca. $10H_2O$ pro $M(UO_2XO_4)_2$ bzw. $5H_2O$ pro MUO_2XO_4 - "vollhydratisierte" Form[21)27)36)49)]), eine Meta-Uranit-Reihe (ca. $8H_2O$ bzw. $4H_2O$) und eine Para-Uranit-Reihe (wasserfrei) eingeteilt werden können. Allerdings ist diese Einteilung sehr grob, und auch die Wassergehaltsangaben für die einzelnen Formen differieren beträchtlich.
An Uranylarsenaten führte Hartl[55] Wasserbestimmungen bei verschiedenen Trocknungstemperaturen, Walenta[14)21)] thermogravimetrische Messungen und Differentialthermoanalysen durch, um so das Verhalten dieser Verbindungen beim thermischen Wasserabbau aufzuklären. Diese Befunde sollen in Abschnitt 2.5.4.3. zusammen mit den eigenen Ergebnissen zur Diskussion gestellt werden.

2.5.2. Thermische Entwässerung am Massenspektrometer

Beim gemeinsamen Arbeiten mit N. ter Meer[73] am Massenspektrometer (Atlas-MAT CH 4), bei denen dieser die thermische Zersetzung von Americium(III)-oxalat, -formiat und -carbonat untersuchte, sollten mit derselben Versuchsanordnung die Wasserabbaukurven der Uranglimmer und bei zufriedenstellenden Ergebnissen dann auch die der analogen Neptuniumverbindungen gemessen werden. Die in einer Quarzkapillare befindliche Probe (< 1 mg) wurde in einer an den Gaseinlaß der Ionenquelle direkt angeschlossenen Apparatur mittels einer Flüssigkeits-

Widerstandregelung kontinuierlich aufgeheizt ($\sim 2^{\circ}C$/min), der Ionenstrom gemessen und mit einem Schreiber registriert. Durch Integration der zu erwartenden Kurven-Peaks sollten quantitative Aussagen möglich sein.
In Abb. 6 bis Abb. 9 sind die Dehydratationskurven der auf diese Weise untersuchten Uranglimmer gezeigt.

Zu Abb. 6 Hydrogenuranyl-4-Hydrat
Die Abbaukurve weist zwei Peaks auf, von denen der erste bei $150^{\circ}C$ mit einer Schulter ab $200^{\circ}C$ dem gesamten Hydratwasser, der kleinere bei ungefähr $610^{\circ}C$ dem durch die Bildung von $(UO_2)_2P_2O_7$ entstandenen Wasser entspricht (1/2 Mol H_2O pro Mol HUO_2PO_4). Das Verhältnis der Flächen unter diesen beiden Peaks, das demnach 8 : 1 betragen sollte, ergibt sich zu etwa 5 : 1. Eine quantitative Aussage über den Abbau des Hydratwassers des $HUO_2PO_4.4H_2O$ ist also damit nicht ohne weiteres möglich. Lediglich das Vorhandensein der Peak-Schulter bei $200^{\circ}C$ weist darauf hin, daß ein Teil des Hydratwassers - und zwar der kleinere - erst bei dieser Temperatur abgegeben wird.

Zu Abb. 7 Hydrogenuranylarsenat-4-Hydrat
In diesem Fall sind die Verhältnisse bei der Entwässerung noch unübersichtlicher. Die Kurve besitzt bei verhältnismäßig starkem Untergrund einen großen Peak in der Nähe von $150^{\circ}C$ und einen sehr schwachen bei ungefähr $460^{\circ}C$.

Zu Abb. 8 Kaliumuranylarsenat-3-Hydrat
Die Dehydratationskurve besitzt bei $65^{\circ}C$ einen steilen Peak und eine Peak-Schulter ab $85^{\circ}C$ mit einem Flächenverhältnis von ca. 2 : 1. Das könnte bedeuten, daß von den drei Hydratwassermolekeln zuerst zwei und dann erst das dritte abgegeben werden. Allerdings ist das nicht in Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 2.5.4.3. beschriebenen isobaren Wasserabbauversuch.

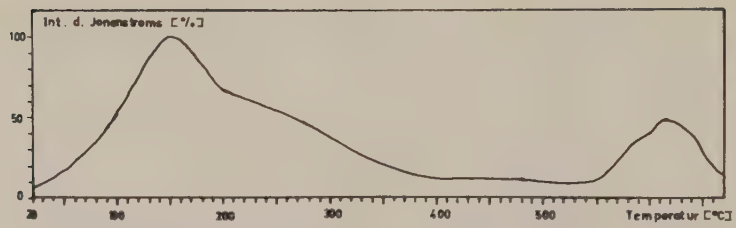


Abb. 6 Wasserabbaukurve von $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$ am Massenspektrometer

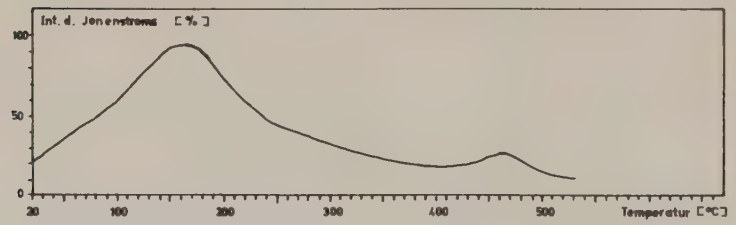


Abb. 7 Wasserabbaukurve von $HUO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$ am Massenspektrometer

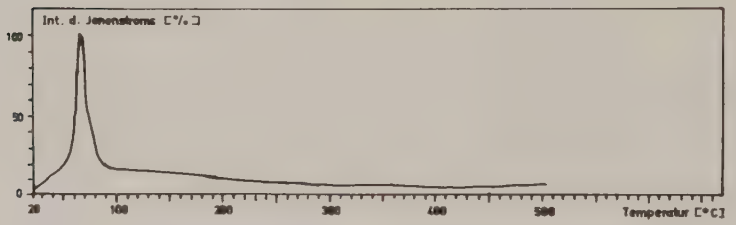


Abb. 8 Wasserabbaukurve von $KUO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$ am Massenspektrometer

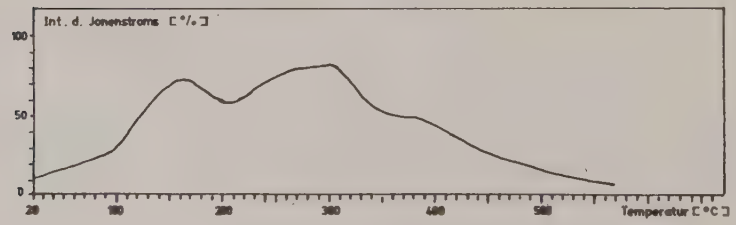


Abb. 9 Wasserabbaukurve von $Mg(UO_2AsO_4)_2 \cdot \sim 8H_2O$ am Massenspektrometer

Zu Abb. 9 Magnesiumuranylarsenat- 8-Hydrat
Die Abbaukurve hat nach einem flachen Anstieg ab 30°C den ersten Peak bei ~ 150°C, den zweiten bei ~ 280°C und eine Peak-Schulter ab 340°C mit einem Flächenverhältnis von 1 : 2 : 1. Dieses Ergebnis stimmt mit dem des isobaren Abbauversuchs (Abschnitt 2.5.4.3.) überein.

Im ganzen gesehen sind diese Resultate unbefriedigend, und deshalb wurden die Dehydratationsversuche am Massenspektrometer nicht weiter fortgesetzt. Zwar konnte in den meisten untersuchten Fällen eine gewisse Abstufung der Wasserabgabe erhalten werden, deren Auflösung in deutlich voneinander abgesetzte Peaks durch langsameres Aufheizen der Proben möglicherweise erreicht werden könnte, doch sind ohne eine verläßliche quantitative Auswertung der Wasserabbaukurven keine sicheren Angaben über das Verhalten der untersuchten Substanzen bei der thermischen Entwässerung zu machen. Das trifft vor allem auf die Verbindungsgruppe der Uranglimmer zu, bei denen man ja nicht nur mit ausgeprägten Hydratstufen rechnen durfte.

Der Hauptgrund, warum die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung der einzelnen Hydratstufen mit Hilfe der massenspektrometrischen Untersuchungen so unzuverlässig sind, ist folgender: Vor Beginn der eigentlichen registrierten Entwässerung werden die Substanzen mindestens 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur einem Hochvakuum von ca. 10^{-6} Torr ausgesetzt - bedingt durch den Memory Effekt im Massenspektrometer.
Dadurch können diese Verbindungen, wenn ihr Wasserdampfpartialdruck bei Zimmertemperatur schon größer als 10^{-6} Torr ist, einen beträchtlichen Teil des Hydratwassers verlieren.

Um das Ausmaß dieses Wasserverlustes zu bestimmen, wurden Substanzproben bei Zimmertemperatur an eine in einem abgeschlossenen Glasrohr befindliche Quarzspiralwaage (vgl. Abschnitt 2.5.3.) gehängt, dieses auf 10^{-5} bis 5.10^{-6} Torr

evakuiert und alle 5 Minuten der Gewichtsverlust abgelesen. Dabei stellte sich heraus, daß das Wasser unter diesen Bedingungen kontinuierlich abgegeben wird, und zwar war beim $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$ nach 1/2 Stunde 30% und nach 1 Stunde 50%, beim $HUO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$ nach 1/2 Stunde 10% und nach 1 Stunde 30% des Hydratwassers verlorengegangen. Da nun bei ein und derselben Temperatur jeder Hydratstufe ein bestimmter H_2O-Dampfdruck zukommt, der von Stufe zu Stufe einen geringeren Wert besitzt, wird doch von dem Hydrat mit dem größeren Dampfdruck verhältnismäßig mehr Wasser abgegeben, als von dem mit dem kleineren Druck, falls beide Druckwerte 10^{-6} Torr überschreiten. So kann dann bei der quantitativen Auswertung der Peaks der massenspektrometrischen Dehydratationskurven das Verhältnis der abgegebenen Wassermengen der einzelnen Hydratstufen verfälscht werden. Deshalb sollte noch auf andere Art und Weise, das Verhalten der Uranglimmer bei thermischer Entwässerung untersucht werden.

2.5.3. Entwässerung an der Thermowaage

Da die Untersuchungen am Massenspektrometer keine zufriedenstellenden Ergebnisse geliefert hatten, wurde nun mehr versucht, durch thermogravimetrische Messungen Aufschluß über den quantitativen Wasserabbau der Uranylphosphat- und -arsenathydrate zu erhalten. Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Substanz an oder auf eine Waage gebracht, mittels geeigneter Verfahren langsam kontinuierlich aufgeheizt, und der Gewichtsverlust in bestimmten Zeit- bzw. Temperaturabständen gemessen[74)75)]. Unstetigkeiten in den Gewichts-Temperatur-Kurven sollten dann die einzelnen Hydratstufen anzeigen, deren Wassergehalt sich aus der bis zu der jeweiligen Temperatur eingetretenen Gewichtsabnahme berechnen läßt.
Bei den eigenen Messungen diente eine Quarzspiralfeder als Waage (Hersteller: Thermal Syndicate Ltd. London), an die mit Hilfe eines mit einer Marke versehenen Quarzfadens ein kleines Quarzgefäß mit der zu untersuchenden Substanz

(~ 500 mg) angehängt wurde. Diese Anordnung befand sich zum Schutz gegen Luftzug und Bruch in zwei mit einem Schliff verbundenen einseitig geschlossenen Rohren, einem weiten Glasrohr mit zwei seitlichen Ansätzen, in dem die Spiralfeder hing, und einem engeren Quarzrohr, welches das an dem Quarzfaden hängende Probengefäß umgab. Die seitlichen Ansätze ermöglichten es, während der Messungen einen langsamen konstanten Stickstoffstrom durch die Apparatur zu leiten. Über das Quarzrohr wurde ein elektrischer Ofen geschoben und dessen mit einem Thermoelement gemessene Temperatur durch einen Transformator manuell geregelt. Die auftretenden Gewichtsänderungen konnten durch seitliche Beobachtung der an dem Quarzfaden befindlichen Marke mit einem Kathetometer nach vorhergehender Eichung der Spiralfeder bestimmt werden.

In Abb. 10 und 11 ist das Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchungen von $HUO_2PO_4.4H_2O$ und $HUO_2AsO_4.4H_2O$, bei denen die Aufheizgeschwindigkeit ungefähr $5^{\circ}C$/min betrug, graphisch dargestellt. Man sieht deutlich, daß bei diesen Verbindungen zunächst die 4 Molekeln Hydratwasser pro Formeleinheit abgegeben wurden, ohne daß intermediäre Hydratstufen einwandfrei feststellbar sind. Beim Hydrogenuranylphosphat erfolgt dann bei ~ $550^{\circ}C$ eine weitere Wasserabgabe durch die Bildung von Uranylpyrophosphat $(UO_2)_2P_2O_7$, und bei ~ $800^{\circ}C$ entsteht unter Sauerstoffabgabe $U_2O_3P_2O_7$. Das Vorliegen dieses grüngefärbten Uran(IV, VI)-pyrophosphats konnte sowohl durch Röntgendiagrammvergleich (Abb. 12), als auch durch die Aufnahme seines Absorptionsspektrums (Abb. 14) bestätigt werden. Durch Vergleich mit den Spektren von Uranyl(VI)-nitrat (Abb. 13) und Uran(IV)-chlorid (Abb. 15) erkennt man beim Spektrum von $U_2O_3P_2O_7$ ohne Zweifel das Vorhandensein dieser beiden Wertigkeitsstufen des Urans. Daß das in Abb. 12 nach den Daten der ASTM-Karte 16-225 gezeichnete Strichdiagramm der Verbindung $U_3(PO_4)_4$ zugeordnet wird, erscheint äußerst fraglich. Wahrscheinlich handelt es sich hier auch um $U_2O_3P_2O_7$. Beim Hydrogenuranylarsenat ist die entsprechende Bildung eines Uranyl(VI)-pyroarsenats angedeutet, die eines Uran(IV, VI)-pyroarsenats

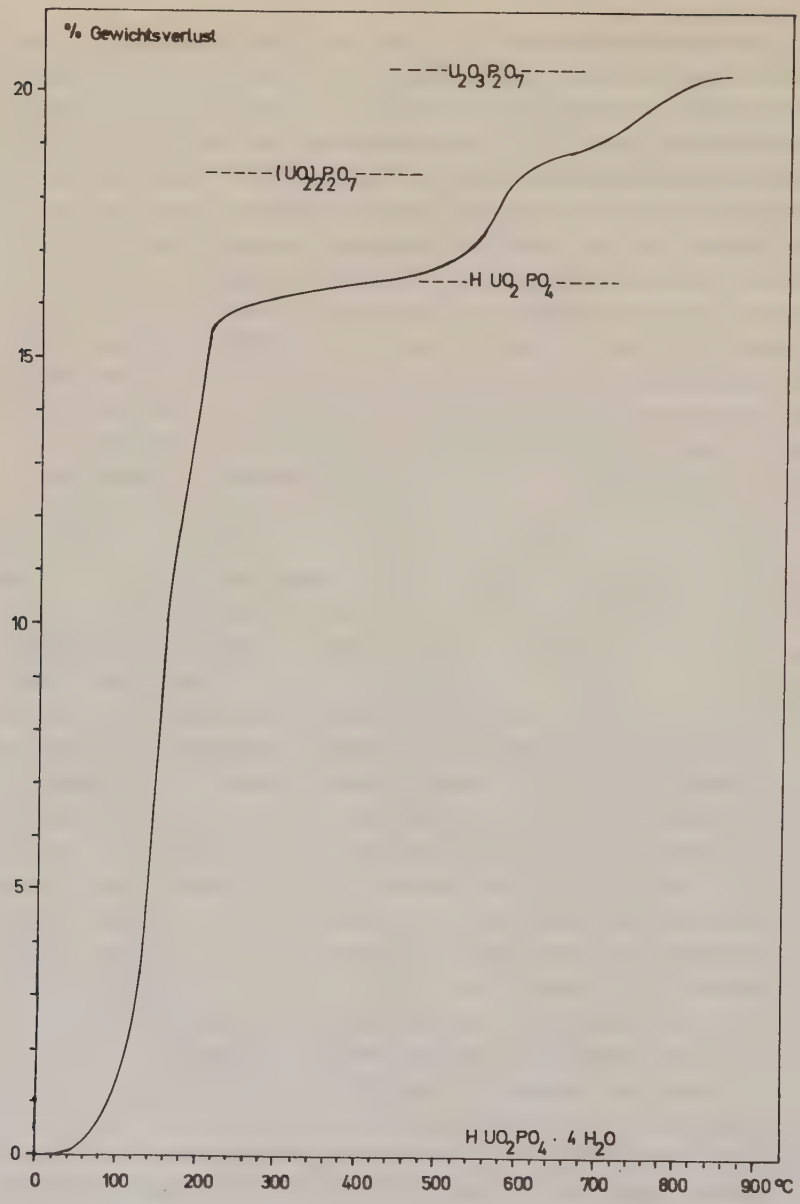


Abb. 10 Thermische Abbaukurve von Hydrogenuranylphosphat-4-Hydrat

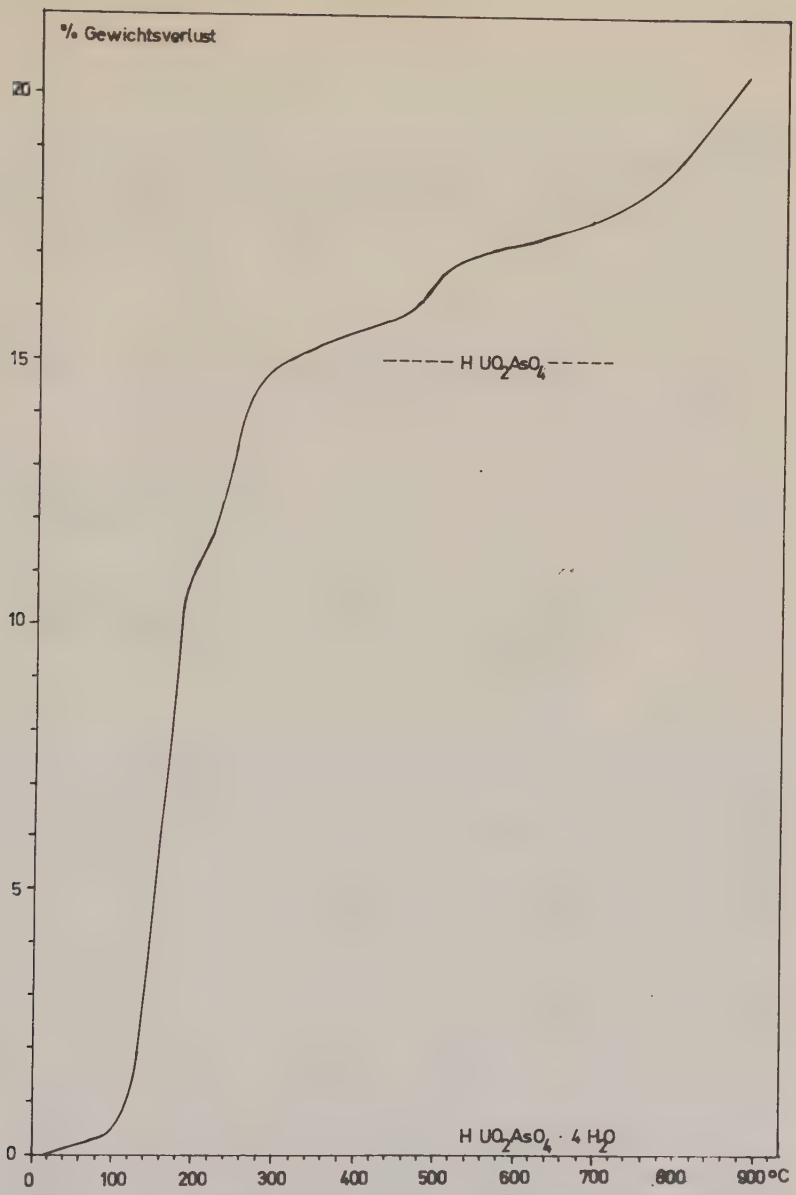


Abb. 11 Thermische Abbaukurve von Hydrogenuranylarsenat-4-Hydrat

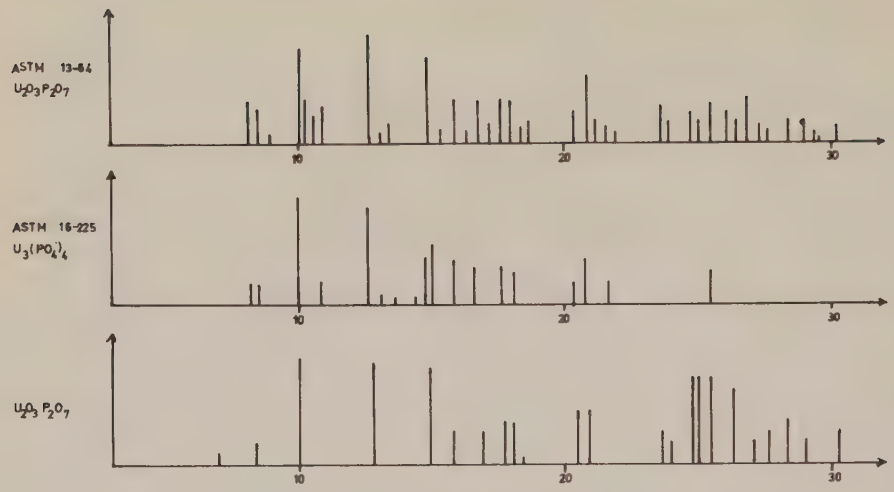


Abb. 12 Vergleich des Rontgendiagramms von Uran-(VI, IV)-pyrophosphat mit Diagrammen nach der ASTM-Kartei

nicht festzustellen, da sich bei höherer Temperatur die Verbindung unter As_2O_3- und O_2-Entwicklung zersetzt. Letztlich bleibt bei längerem Glühen auf 900°C das Uranoxid U_3O_8 zurück.

Auch die Ergebnisse dieser thermogravimetrischen Untersuchungen geben wenig Auskunft über Vorhandensein und Art intermediärer Hydratstufen. Durch eine Kopplung dieser Methode mit der Differentialthermoanalyse würde man in der Lage sein, genauere Aussagen zu machen. Allerdings hängt aber auch hier der Erfolg von der Größe und der Konstanz der Aufheizrate ab. Bei einer isobaren Entwässerung unter Gleichgewichtsbedingungen ist das dagegen nicht der Fall, weil die zu untersuchende Substanz zwecks Gleichgewichtseinstellung diskontinuierlich aufgeheizt wird. Da diese Methode auch eine bessere Differenzierung eng beieinanderliegender Hydratstufen versprach, wurde sie für den thermischen Wasserabbau der Uranglimmer herangezogen.

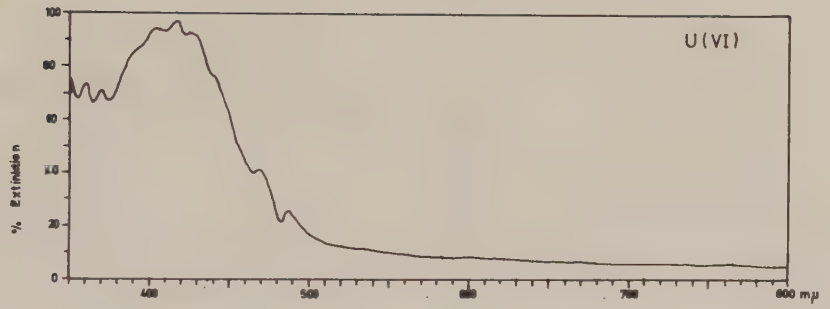


Abb. 13 Absorptionsspektrum von $UO_2(NO_3)_2$ in HCl

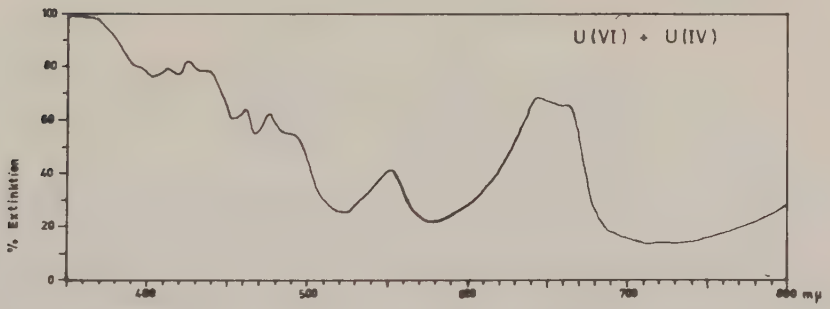


Abb. 14 Absorptionsspektrum von $U_2O_3P_2O_7$ in HCl

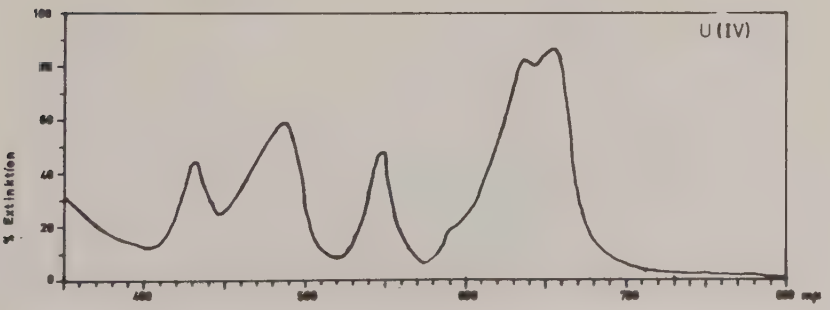


Abb. 15 Absorptionsspektrum von UCl_4 in HCl

2.5.4. Thermischer Wasserabbau unter isobaren Bedingungen

2.5.4.1. Apparatur und Ausführung der Messungen

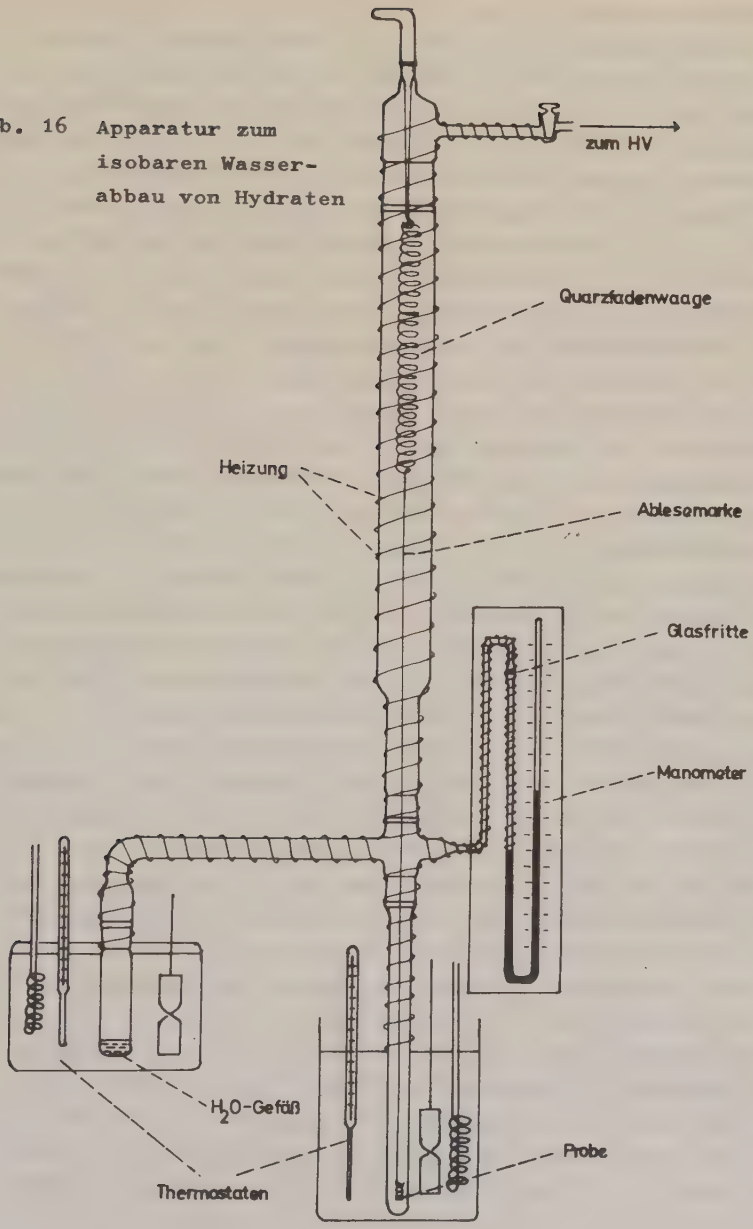
Beim isobaren Wasserabbau eines Hydrats kommt es darauf an, daß in seiner Umgebung ein konstanter Wasserdampfdruck herrscht, dessen Größe vorher eingestellt werden kann. Durch langsame schrittweise Temperaturerhöhung der Probe wird nun der Punkt erreicht, an dem dieser Druck dem des Hydrats entspricht: Die Substanz befindet sich im Gleichgewicht mit einem niedrigeren Hydrat oder aber der wasserfreien Verbindung. Eine geringfügige Temperaturerhöhung mit der damit verbundenen Erhöhung des H_2O-Dampfdrucks des Hydrats über den Wert des angelegten Drucks hinaus läßt dann die Reaktion in Richtung der wasserärmeren Stufe verlaufen. Am Beispiel des Kupfersulfats sollen die möglichen Gleichgewichte formuliert werden:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$$
$$CUSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O$$
$$CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + H_2O$$

Eine gleichzeitige gravimetrische Verfolgung dieser Vorgänge ermöglicht es, das Verhalten eines Hydrats bei der thermischen Entwässerung zu klären, wenn erst jeweils bei Gewichtskonstanz der Probe eine Temperaturerhöhung vorgenommen wird.

Es wurde eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, derartige Messungen durchzuführen. Sie ähnelt im Grundprinzip der McBainschen Sorptionsapparatur[76] und ist in Abb. 16 schematisch dargestellt. Die zu untersuchende Substanz hängt - wie bei den thermogravimetrischen Versuchen (Abschnitt 2.5.3.) - in einem Quarzgefäß an einer Quarzspiralfederwaage. Auftretende Gewichtsänderungen können durch seitliche Beobachtung einer Marke mit einem Kathetometer bestimmt werden. Diese Marke ist an einem das Probengefäß mit der Spiralfeder verbindenden Quarzfaden angebracht. Das Glasrohr, das die Quarzspiralfeder umgibt, ist über ein Zwischenstück durch Schliffe

Abb. 16 Apparatur zum isobaren Wasserabbau von Hydraten



mit einem einseitig geschlossenen Quarzrohr verbunden, in das die an dem Quarzfaden hängende Probe hineinreicht. Dieser Quarzfinger taucht über die Hälfte in ein Silikonöl-Bad, dessen Temperatur über eine Kontaktthermometer-Schaltung geregelt und auf $\pm$ 1°C konstant gehalten werden kann. Reicht die Maximaltemperatur des Bades von ca. 350°C nicht aus, kann über den Quarzfinger ein elektrischer Ofen geschoben werden. An das Zwischenstück sind seitlich ein Quecksilbermanometer und die Verbindung zu einem "Wassergefäß" angesetzt. Dieses etwa bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllte Gefäß befindet sich in einem Thermostaten, der über eine Meßheißleiter-Schaltung[77)] die Temperatur auf $\pm$ 0,1°C konstant hält. Es hat die Aufgabe, für einen konstanten Wasserdampfdruck in der gesamten Apparatur zu sorgen. Das geht aber nur dann, wenn vorher die Luft aus der Apparatur gepumpt wird, da ja das Luftpolster einen schnellen Wasserdampfdruckausgleich verhindert.

Beim isobaren Wasserabbau der Uranglimmer wurde das "Wassergefäß" auf 50,0 $\pm$ 0,1°C gehalten, was einem Wasserdampfpartialdruck von 92,5 $\pm$ 0,5 Torr entspricht. Um eine Kondensation des Wassers an anderen Stellen der Apparatur zu vermeiden, mußte überall eine höhere Temperatur als 50°C herrschen. Eine um sämtliche an der freien Luft befindlichen Apparateteile gewickelte Heizspirale lieferte die erforderliche Wärme. Die unter diesen Bedingungen durchgeführte Eichung der Quarzspiralfederwaage ergab einen Wert von 18,6 mg/mm. Da mit dem Kathetometer auf $\pm$ 0,01 mm genau abgelesen werden konnte, ist bei den Gewichtsbestimmungen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2 mg zu rechnen. Ein an die Stelle der Probe gebrachtes Thermometer zeigte, daß beim Aufheizen des Silikonöl-Bades um 20°C innerhalb von 5 Minuten nach ungefähr weiteren 5 Minuten auch im Innern des Quarzfingers die neue Temperatur erreicht war. Bei niedrigeren Wasserdampfpartialdrucken war die Wärmeübertragung schlechter. Das ist auch einer der Gründe, warum für die hier durchgeführten Abbauversuche ein so hoher Dampfdruck (92,5 Torr) gewählt worden war.

Arbeitsweise: Die zu untersuchende Substanz ($\sim$500 mg) wurde in ein zylindrisches Quarzgefäß mit einer Höhe von 15 mm und einem Durchmesser von 5 mm eingewogen. Das Kristallpulver sollte sich möglichst locker in dem Gefäß befinden, um eine große Oberfläche zu bilden, und die Abgabe bzw. Aufnahme von Wasser zu erleichtern. Ein mit einem dünnen Glasstab entlang der Zylinderachse in die pulverige Probe gebohrter Kanal bewirkte, daß beim anschliessenden Evakuieren keine Substanz hinausgeschleudert werden konnte. Das Gefäß mit der Substanz wurde dann an die Spiralfederwaage gehängt, die Apparatur mit dem Quarzfinger verschlossen und nach dem Einfrieren des Wassers im "Wassergefäß" mit der Ölpumpe möglichst rasch auf ein Vakuum von $< 0{,}5$ Torr evakuiert. Nach dem Auftauen des Wassers bei Zimmertemperatur erreichte man durch langsames Hinaufregeln der Temperatur beider Thermostaten den Ausgangspunkt der Messung. Dabei muß die Temperatur der Probe immer um einige Grad höher sein als die des Wassers, damit keine unerwünschte Kondensation stattfindet. Der im Innern der Apparatur herrschende Wasserdampfdruck konnte am Manometer abgelesen werden. Um einerseits eine Kondensation von Wasser im Manometer zu verhindern, andererseits aber das Quecksilber nicht zu erhitzen, wurde mittels eines verstellbaren Abgreifkontaktes nur der über dem Quecksilbermeniskus befindliche Teil der Heizspirale erwärmt. Eine zwischen dem Manometer und der übrigen Apparatur eingeschmolzene Glasfritte verhinderte ein Herausspritzen des teilweise feuchten Quecksilbers aus dem Manometerrohr beim Evakuieren. Bei der eigentlichen Messung wurde die Probe in Schritten von $5^{\circ}C$ aufgeheizt, die Temperatur aber erst dann weiter erhöht, wenn das Gewicht ungefähr 1 Stunde lang konstant blieb.

Die Versuche verlaufen nur dann unter isobaren Bedingungen, wenn die Menge des von der Substanz abzugebenden Wassers gering ist gegen die Wassermenge im "Wassergefäß". Denn es herrscht zwar bei Meßbeginn in der gesamten Apparatur der Wasserdampfpartialdruck, der der Temperatur der kältesten Stelle - in vorliegendem Fall $50{,}0 \pm 0{,}1^{\circ}C$ - entspricht,

doch wird durch die Wasserabgabe der erhitzten Substanz momentan in deren Umgebung der Dampfdruck erhöht. Durch Kondensation einer entsprechenden Wassermenge in das "Wassergefäß" wird das alte Gleichgewicht wiederhergestellt, wenn die dabei auftretende Kondensationswärme praktisch keine Temperaturänderung des Wassers hervorruft, also vergleichsweise klein ist. Für die Wasseraufnahme einer Substanz gilt eine entsprechend gegenteilige Betrachtung.

2.5.4.2. Isobare Abbaukurven

In Abb. 18 bis Abb. 36 sind die Ergebnisse der thermischen Entwässerung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Uranylphosphate und -arsenate unter isobaren Bedingungen graphisch dargestellt. Abb. 17 zeigt die Entwässerungskurve des als Testsubstanz verwendeten Kupfersulfats. Wegen der sehr geringen, verfügbaren Substanzmengen konnten diese Messungen nicht auf die entsprechenden Neptuniumsalze ausgedehnt werden.

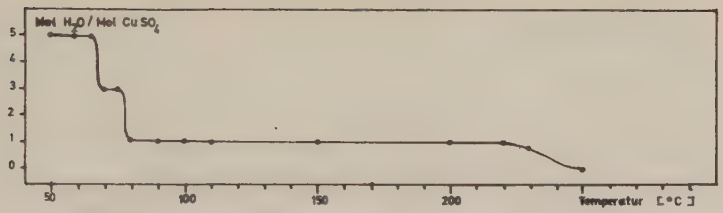


Abb. 17 Isobare Wasserabbaukurve von Kupfersulfathydrat

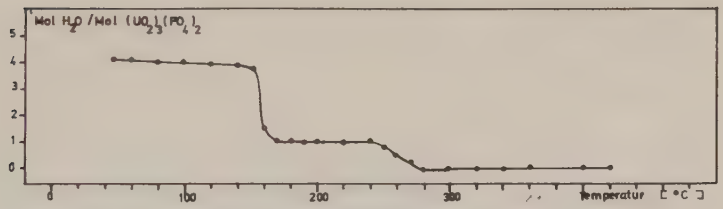


Abb. 18 Isobare Wasserabbaukurve von Uranylphosphathydrat

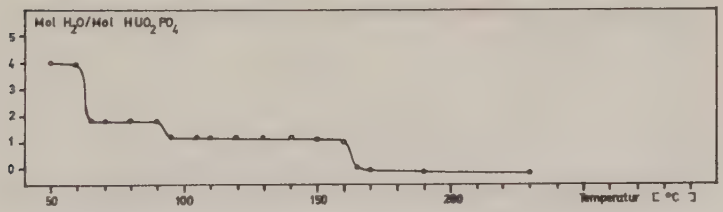


Abb. 19 Isobare Wasserabbaukurve von Hydrogenuranylphosphathydrat

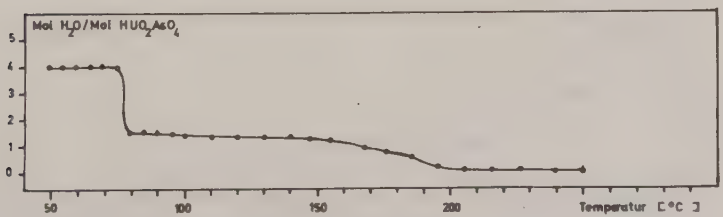


Abb. 20 Isobare Wasserabbaukurve von Hydrogenuranylarsenathydrat

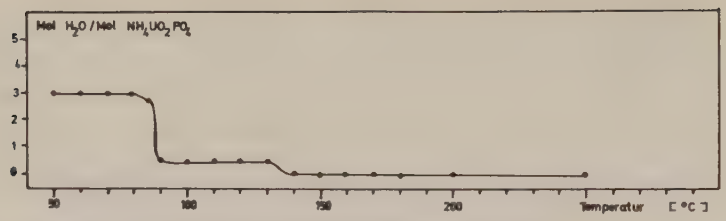


Abb. 21 Isobare Wasserabbaukurve von Ammoniumuranylphosphathydrat

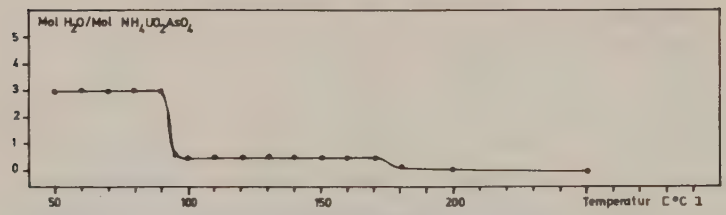


Abb. 22 Isobare Wasserabbaukurve von Ammoniumuranylarsenathydrat

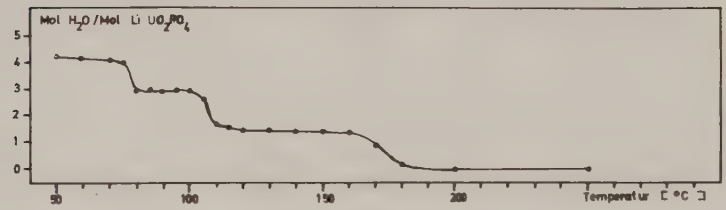


Abb. 23 Isobare Wasserabbaukurve von Lithiumuranylphosphathydrat

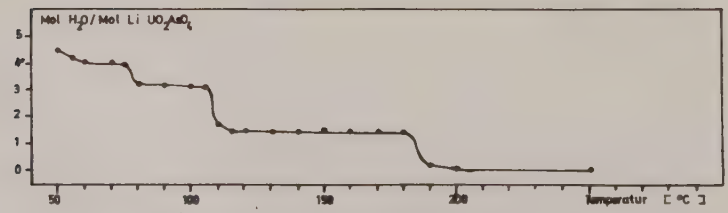


Abb. 24 Isobare Wasserabbaukurve von Lithiumuranylarsenathydrat

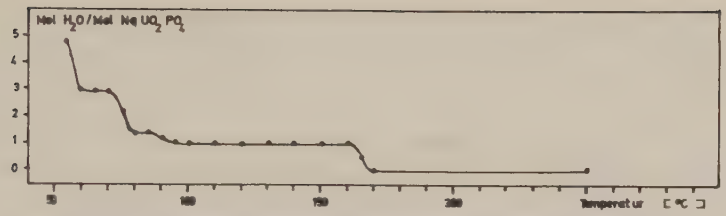


Abb. 25 Isobare Wasserabbaukurve von Natriumuranylphosphathydrat

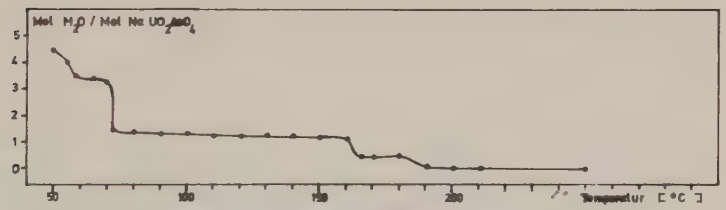


Abb. 26 Isobare Wasserabbaukurve von Natriumuranylarsenathydrat

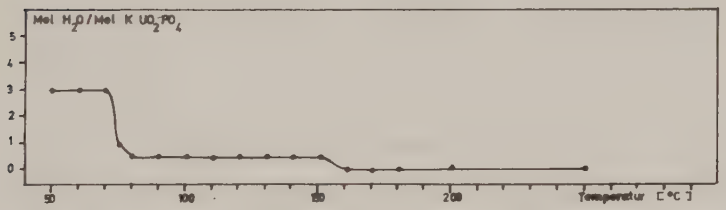


Abb. 27 Isobare Wasserabbaukurve von Kaliumuranylphosphathydrat

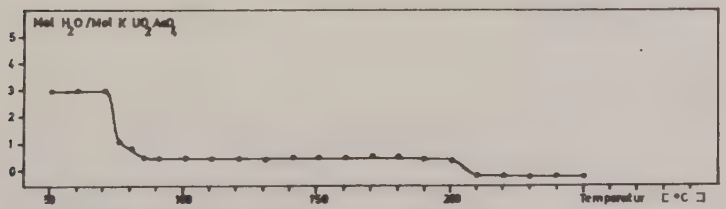


Abb. 28 Isobare Wasserabbaukurve von Kaliumuranylarsenathydrat

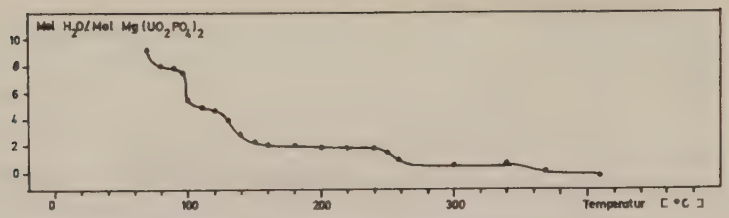


Abb. 29 Isobare Wasserabbaukurve von Magnesiumuranylphosphathydrat

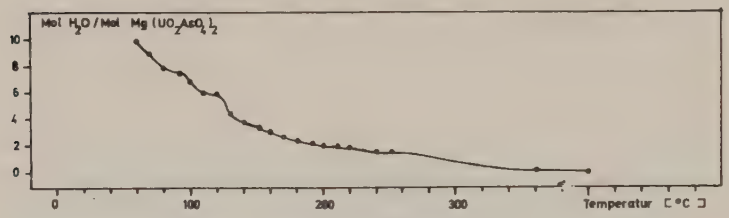


Abb. 30 Isobare Wasserabbaukurve von Magnesiumuranylarsenathydrat

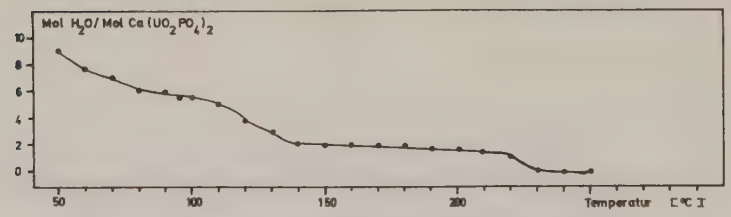


Abb. 31 Isobare Wasserabbaukurve von Calciumuranylphosphathydrat

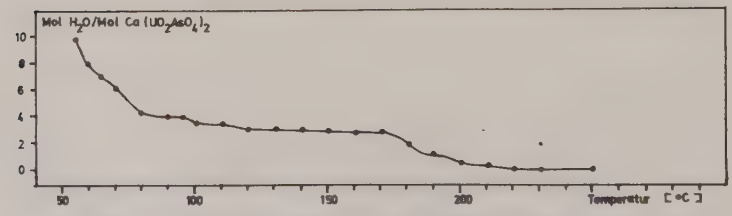


Abb. 32 Isobare Wasserabbaukurve von Calciumuranylarsenathydrat

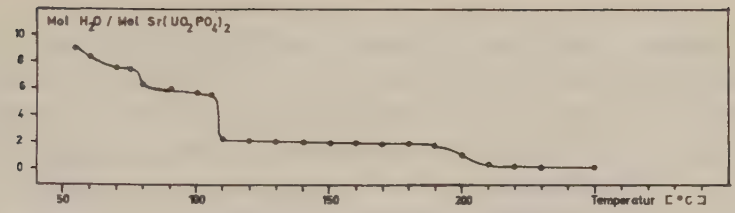


Abb. 33 Isobare Wasserabbaukurve von Strontiumuranylphosphathydrat

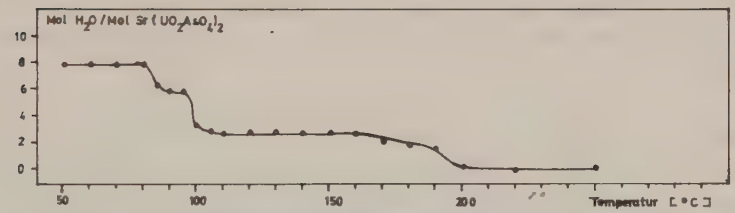


Abb. 34 Isobare Wasserabbaukurve von Strontiumuranylarsenathydrat

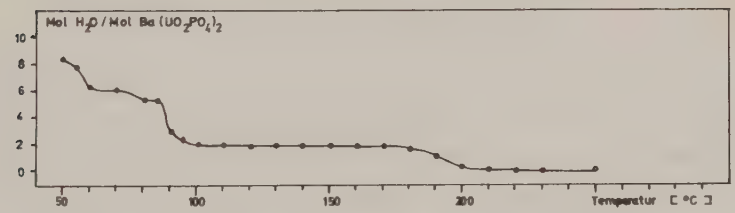


Abb. 35 Isobare Wasserabbaukurve von Bariumuranylphosphathydrat

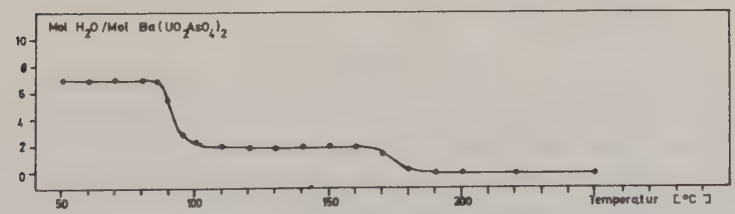


Abb. 36 Isobare Wasserabbaukurve von Bariumuranylarsenathydrat

2.5.4.3. Diskussion der Ergebnisse

Die aus den in Abschnitt 2.5.4.2. aufgeführten Entwässerungskurven ersichtlichen Hydratstufen oder -bereiche der einzelnen Verbindungen sollen nun mit den gravimetrisch und nach der Methode nach Karl Fischer bestimmten Wassergehalten (Abschnitt 2.3.3.) verglichen werden. Außerdem soll gezeigt werden, ob eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen der thermischen Entwässerung am Massenspektrometer und des thermogravimetrischen Abbaus vorliegt. Die von Hartl[55)] und Walenta[14)21)] festgestellten Verhaltensweisen einiger Uranylarsenate bei der thermischen Entwässerung werden mit den eigenen Beobachtungen verglichen.

Zu Abb. 17: Kupfersulfathydrat
Die mit $CuSO_4.5H_2O$ als Testsubstanz erhaltene Kurve zeigt eindeutig das Vorliegen der erwarteten 3 Hydratstufen: Pentahydrat, Trihydrat und Monohydrat. Damit schien diese Methode des isobaren Wasserabbaus durchaus brauchbar und wurde deshalb auch für die isobare Entwässerung der Uranglimmer eingesetzt.

Zu Abb. 18: Uranylphosphathydrat
Durch mehrmaliges Kochen von $HUO_2PO_4.4H_2O$ mit Wasser wurde $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O$ dargestellt. Die chemische Analyse und die gravimetrische Wasserbestimmung bestätigten das Vorliegen dieser Verbindung. Außer dem Tetrahydrat existiert noch ein Monohydrat, von dem aber keine auswertbare Pulveraufnahme hergestellt werden konnte.

Zu Abb. 19: Hydrogenuranylphosphathydrat
Das Tetrahydrat - beide Wasserbestimmungsmethoden lieferten einen Wert von 4,0 - geht zunächst in ein 1,8-Hydrat über. Die letzte Wassermolekel wird erst bei höherer Temperatur abgegeben. Das spricht für die Annahme von Weiß und Hartl[54)], daß sich bei dieser Verbindung H_3O^+-Ionen zwischen den $(UO_2PO_4)^-$-Schichten befinden. Dies deckt sich mit dem Ergebnis der

thermischen Entwässerung am Massenspektrometer, wobei ebenfalls ein Teil des Hydratwassers erst bei höherer Temperatur abgegeben wurde, während beim thermogravimetrischen Abbau eine differenzierte Abgabe der Hydratwassermolekeln nicht einwandfrei nachgewiesen werden konnte. Brauchbare Pulveraufnahmen der wasserärmeren Hydratstufen konnten nicht erhalten werden.

Zu Abb. 20: Hydrogenuranylarsenathydrat
Die gravimetrische Wasseranalyse bestätigt diese Verbindung als $HUO_2AsO_4.4H_2O$, wohingegen die Wasserbestimmung nach Karl Fischer einen zu hohen Wassergehalt liefert ($\sim 4{,}3\ H_2O$). Das könnte auf eine gewisse Löslichkeit von Hydrogenuranylarsenat in Methanol zurückzuführen sein. Nach der Abbaukurve liegt $HUO_2AsO_4.\sim 1H_2O$ als einzige intermediäre Hydratstufe vor, für die das beim Hydrogenuranylphosphat Gesagte gilt. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung konnte dieses Hydrat nicht, bei der thermogravimetrischen nicht eindeutig festgestellt werden.

Zu Abb. 21: Ammoniumuranylphosphathydrat
Die Abbaukurve dieser Verbindung läßt deutlich die Hydratstufen $NH_4UO_2PO_4.3H_2O$ und $NH_4UO_2PO_4.0{,}5H_2O$ erkennen. Die gravimetrische Wasseranalyse ergab einen Wert von $3{,}2\ H_2O$, die nach Karl Fischer einen von $2{,}9\ H_2O$.

Zu Abb. 22: Ammoniumuranylarsenathydrat
Das Ammoniumuranylarsenat verhält sich bei der isobaren Entwässerung wie das entsprechende Phosphat. Gravimetrische Wasserbestimmung: $2{,}8\ H_2O$, nach Karl Fischer: $2{,}9\ H_2O$.

Zu Abb. 23: Lithiumuranylphosphathydrat
Hier wurden 3 Hydratstufen festgestellt: $LiUO_2PO_4.4H_2O$, $.3H_2O$ und $.1{,}5H_2O$. Allerdings zeigte der Kurvenverlauf, daß diese Verbindung über das Tetrahydrat hinausgehend noch mehr Wasser aufnehmen kann. Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer erbrachte zwar einen Wert von $3{,}8\ H_2O$, aber es ist somit nicht

verwunderlich, daß die gravimetrische Bestimmung einen Wert von 4,5 H_2O lieferte.

Zu Abb. 24: Lithiumuranylarsenathydrat
Diese Verbindung zeigt beim isobaren Wasserabbau das gleiche Verhalten wie Lithiumuranylphosphat. Gravimetrische Wasserbestimmung: 4,2 H_2O, nach Karl Fischer: 3,9 H_2O. Nach Hartl ist nur $LiUO_2AsO_4.3H_2O$ als eindeutige Hydratstufe zu erkennen.

Zu Abb. 25: Natriumuranylphosphathydrat
Die Existenz von $NaUO_2PO_4.3H_2O$ und $NaUO_2PO_4.H_2O$ ist aus dem Kurvenverlauf ersichtlich. Allerdings scheint diese Substanz noch stark hygroskopisch zu sein. Gravimetrische Wasserbestimmung: 3,1 H_2O, nach Karl Fischer: 2,8 H_2O.

Zu Abb. 26: Natriumuranylarsenathydrat
Die wie das entsprechende Phosphat hygroskopische Verbindung besitzt nach der Abbaukurve 3 Hydratstufen: $NaUO_2AsO_4.3,5H_2O$, $.1,5H_2O$ und $.0,5H_2O$. Die Wasserbestimmungen stimmen jedoch nur schlecht mit diesem Befund überein. Gravimetrisch: 3,0 H_2O, Karl Fischer: 4,0 H_2O. Nach Hartl müßte ein 3,5 bis 4-Hydrat und ein 1-Hydrat vorliegen.

Zu Abb. 27: Kaliumuranylphosphathydrat
Die Kurve zeigt eindeutig das Vorliegen von $KUO_2PO_4.3H_2O$ und $KUO_2PO_4.0,5H_2O$. Gravimetrische Wasserbestimmung: 3,2 H_2O, nach Karl Fischer: 2,9 H_2O.

Zu Abb. 28: Kaliumuranylarsenathydrat
Der Kurvenverlauf der Entwässerung entspricht dem des Kaliumuranylphosphats, nur daß der Übergang von 3-Hydrat zum 0,5-Hydrat nicht so scharf ausgeprägt ist. Mit der gravimetrischen Wasserbestimmungsmethode wurden 3,0 H_2O festgestellt, mit der nach Karl Fischer allerdings nur 2,5 H_2O. Das könnte bedeuten, daß die letzten 0,5 H_2O, die ja unter den gegebenen Versuchsbedingungen erst bei $\sim 200^\circ$ C abgegeben werden, mit der Karl-Fischer-Methode nicht mehr bestimmbar sind. Hartl ging bei

seinen Untersuchungen von einem $KUO_2AsO_4.2,6H_2O$ aus und stellte als einzige Hydratstufe $KUO_2AsO_4.0,2H_2O$ fest.

Zu Abb. 29: Magnesiumuranylphosphathydrat
Bei dieser ausgesprochen hygroskopischen Verbindung konnten nur 2 Hydratstufen: $Mg(UO_2PO_4)_2.2H_2O$ und $Mg(UO_2PO_4)_2.H_2O$ festgestellt werden. Hydratbereiche existieren zwischen 7-9 H_2O pro Formeleinheit und zwischen 4 bis 6 H_2O. Die Werte der Wasserbestimmungen verschiedener Präparate wiesen eine entsprechende Streuung auf.

Zu Abb. 30: Magnesiumuranylarsenathydrat
Auch hier sind keine scharf ausgeprägten Hydratstufen zu verzeichnen. Es sind Hydratbereiche bei ungefähr 8, 6 und 2 H_2O pro Formeleinheit vorhanden, die dem Ergebnis der thermischen Entwässerung am Massenspektrometer sogar quantitativ entsprechen. Hartl fand dagegen eine ausgeprägte Hydratstufe bei 4 H_2O, während sich diejenige bei 6 H_2O mit den vorliegenden Ergebnissen deckt. Walenta nimmt durch seine Untersuchungen die Existenz von Magnesiumuranylarsenathydrat mit 10, 8 und 2 H_2O an. Auch hier streuten die Werte der Wasserbestimmungen. Es hat den Anschein, als ob die exakte Erkennung der einzelnen Hydratstufen durch eine adsorbierte Wasserhaut, die kontinuierlich abgebaut wird, verschleiert wird.

Zu Abb. 31: Calciumuranylphosphathydrat
Bei dieser hygroskopischen Verbindung kann man fast von einer kontinuierlichen Wasserabgabe sprechen. Es scheinen lediglich bei ungefähr 6 und 2 H_2O Hydratbereiche vorhanden zu sein. Die Wasseranalysen verschiedener Proben lieferten Werte zwischen 10 und 12 H_2O und zwischen 5 und 7 H_2O. Auch hier scheint eine Wasserhaut die exakte Untersuchung des Abbaus zu stören.

Zu Abb. 32: Calciumuranylarsenathydrat
Auch diese Substanz ist hygroskopisch und gibt ihr Kristallwasser fast kontinuierlich ab. Nur beim Gehalt von 3 bis

4 H_2O pro Formeleinheit scheint ein Hydratbereich vorzuliegen. Die Wasserbestimmungen ergaben Werte von 8, 9 und 12 H_2O. Während Walenta Hydrate mit 10, 6 und 2 H_2O bestimmte, decken sich die eigenen Beobachtungen in diesem Fall mit den Ergebnissen von Hartl, dessen Untersuchungen die Existenz von $Ca(UO_2AsO_4)_2.8H_2O$ und $Ca(UO_2AsO_4)_2.4H_2O$ wahrscheinlich machen. Vermutlich neigt auch dieses System zu starker Oberflächenabsorption von Wasser.

Zu Abb. 33: Strontiumuranylphosphathydrat
Hier sind die Hydratstufen wieder ausgeprägter. Die Verbindung ist hygroskopisch und weist neben einem Hydratbereich von ungefähr 8 H_2O die Hydratstufen $Sr(UO_2PO_4)_2.6H_2O$ und $Sr(UO_2PO_4)_2.2H_2O$ auf. Durch beide Wasserbestimmungsmethoden konnte das 8-Hydrat nachgewiesen werden.

Zu Abb. 34: Strontiumuranylarsenathydrat
Nach dem Kurvenverlauf existieren folgende Hydrate: $Sr(UO_2AsO_4)_2.8H_2O$, $.6H_2O$, $.3H_2O$ und ein Hydratbereich bei 2 H_2O. Durch die Wasseranalysen konnte sowohl das 8-Hydrat als auch das 6-Hydrat bestätigt werden.

Zu Abb. 35: Bariumuranylphosphathydrat
Bei dieser hygroskopischen Verbindung konnte ein Hydratbereich bei 6 H_2O und eine Hydratstufe bei 2 H_2O festgestellt werden. Gravimetrische Wasserbestimmungsmethode: 6,2 H_2O, nach Karl Fischer 6,0 H_2O.

Zu Abb. 36: Bariumuranylarsenathydrat
Der Verlauf der isobaren Abbaukurve zeigt eindeutig das Vorhandensein von $Ba(UO_2AsO_4)_2.7H_2O$ und $Ba(UO_2AsO_4)_2.2H_2O$. Gravimetrische Wasserbestimmungsmethode: 7,1 H_2O, nach Karl Fischer: 7,3 H_2O. Hartl fand bei dieser Verbindung ausgehend von $Ba(UO_2AsO_4)_2.8H_2O$ keine ausgeprägten Hydratstufen. Walentas Untersuchungen ergaben ein 10-, 7,5- und 2-Hydrat.

Der isobare Wasserabbau läßt dreierlei Verhaltensweisen erkennen:

a) scharf ausgeprägte Abbaustufen definierter Hydrate
b) unscharfe Abbauintervalle von nichtstöchiometrischen Hydratbereichen
c) kontinuierliche Wasserabgabe, durch die sich eine Oberflächenabsorption manifestiert.

Über den Zusammenhang zwischen Wasserabbauverhalten und Struktur vergleiche Abschnitt 4.3.

3. Neptunylphosphate und -arsenate

3.1. Allgemeines

Für die im Rahmen dieser Arbeit mit Neptunium ausgeführten Versuche stand das Isotop mit der Massenzahl 237 zur Verfügung. Es handelt sich hierbei um einen α-Strahler mit der Halbwertszeit von $2{,}2.10^6$ Jahren und einer spezifischen Aktivität von $1{,}52.10^6$ Zerfällen/min.mg (= 0,7 mCi/g)[78]. Die Radioaktivität dieses Isotops ist bereits so groß, daß es sich empfiehlt, es in einer Glovebox zu manipulieren. Damit ist es isoliert, und die Kontrollmaßnahmen erstrecken sich auf einen verhältnismäßig kleinen Bereich. Vor allem aber bietet eine Glovebox Schutz gegen eine Inkorporation radioaktiven Materials. Auch die durch die hohen Materialkosten begrenzte Substanzmenge - hier 250 mg $^{237}_{93}Np$ - verlangt eine besondere Arbeitsweise (1 g $^{237}NpO_2$ kostete 1970 DM 2.000,--).

3.2. Einrichtung eines Arbeitsplatzes für das Arbeiten mit Np-237

Da - bedingt durch den Umbau des hiesigen Instituts für Anorganische Chemie - eine gewisse Zeit lang keine Möglichkeit bestand, mit radioaktiven Stoffen zu arbeiten, wurde ein großer Teil der Versuche mit Neptunium in einer von der Gesellschaft für Strahlenforschung in Neuherberg freundlicherweise zur Verfügung gestellten Außenstelle vorgenommen. Zu diesem Zweck mußte aber dort erst ein Arbeitsplatz für das präparative Arbeiten mit einem α-Strahler mit den entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen eingerichtet werden, zumal im selben Raum radioaktive Spurenanalysen angefertigt wurden, die natürlich durch eine Kontamination mit Np-237 empfindlich gestört worden wären. Dieser Arbeitsplatz wurde nach den gleichen Gesichtspunkten, die auch bei der Einrichtung der radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München ausschlaggebend waren[79], eingerichtet.

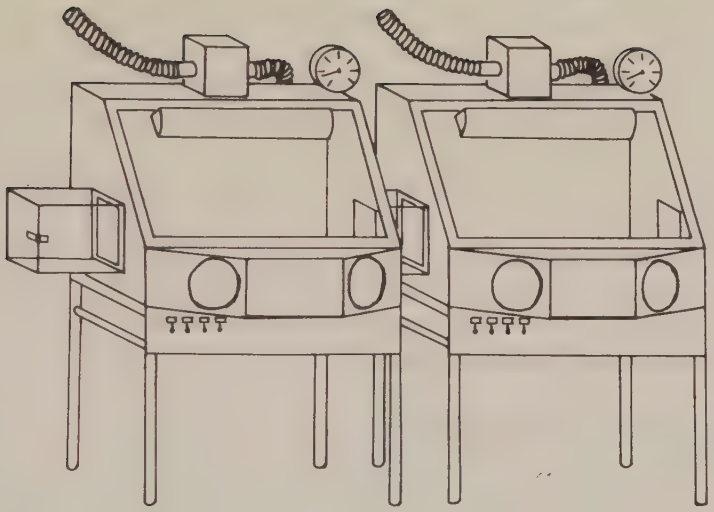


Abb. 37 Gloveboxtrakt für das Arbeiten mit Np-237

Der Arbeitsplatz war vom übrigen Labor abgegrenzt und wurde als Kontaminationsschutz für den Fußboden mit dicker PVC-Folie ausgelegt. Für das Arbeiten mit dem radioaktiven Material standen zwei durch eine Plexiglasschleuse verbundene Standard-Berkeley-Gloveboxen zur Verfügung (Abb. 37). Sie wurden über Filterkästen (Box-Mikronfilter Typ Ch 630/2 der Firma Dräger) unter Zwischenschaltung von Exhaustoren an das Abzugssystem des Labors angeschlossen, so daß im Innern der Boxen stets ein Unterdruck von ca. 20 mm Wassersäule herrschte. Dadurch soll verhindert werden, daß bei Ein- oder Ausschleusarbeiten und selbst bei undichten Stellen der Box oder beschädigten Handschuhen radioaktive Substanz nach außen gelangt. Zur Kontrolle des Unterdrucks wurden Manometer an den Boxen angebracht. An der Rückseite der Gloveboxen befanden sich Durchführungen, die für Gas- und Stromleitungen benutzt werden

konnten. Über diese Durchführungen war bei einer Box eine Ölpumpe so angeschlossen, daß sowohl die Vakuum- als auch die Auspuffleitung über Filter ins Innere der Box führten. Die Innenausstattung einer Glovebox setzte sich unter anderem aus einer in den Boden der Box eingelassenen Zentrifuge, einer Infrarotlampe, einer Spule für induktive Heizung und einem Rohrofen zusammen. Beim Verlassen des Arbeitsplatzes konnte man sich mit einem Hand-Fuß-Monitor auf eventuelle Kontaminationen überprüfen.
Die für die röntgenographischen und spektralphotometrischen Untersuchungen notwendigen Proben wurden kontaminationsfrei ausgeschleust und nach Beendigung dieser Untersuchungen wieder in die Boxen zurückgebracht.

3.3. Spezielle Arbeitsmethoden

Bei allen Manipulationen mit Neptunium-237 mußte einerseits auf die geringen, verfügbaren Substanzmengen Rücksicht genommen werden, zum anderen aber - vor allem bei bestimmten Manipulationen außerhalb der Glovebox - peinlichst darauf geachtet werden, daß nichts kontaminiert wurde.
Die für die röntgenographische Untersuchung der Neptuniumververbindungen notwendigen Quarzkapillaren wurden nach einer Methode von Haug[80] hergestellt. Dabei wird die Kapillare bis zu ihrer trichterförmigen Erweiterung in ein einseitig geschlossenes Glasrohr gesteckt, ringförmig mit Knetmasse (Apiezon Q) abgedichtet und so in die Glovebox eingeschleust. Nach dem Einfüllen der radioaktiven Substanz in die dadurch vor äußerer Kontamination geschützte Quarzkapillare wird diese unter Verwendung einer inaktiven Pinzette mit einem Mikrobrenner abgeschmolzen und ausgeschleust. Auf den dabei verwendeten H_2/O_2-Mikrobrenner konnten je nach Bedarf verschieden starke Injektionsnadeln als Brennerdüsen aufgesetzt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Kapillaren wurden mit einem α-Monitor geprüft, und ihre Abschmelzstellen auf ihre Dichtigkeit hin mit einer Lupe betrachtet. Außerhalb der Box lassen

die Kapillaren sich leicht manipulieren, wenn man die elektrostatische Anziehungskraft eines mit einem Tuch geriebenen fein ausgezogenen Polyäthylenstabes oder -rohres ausnützt.

Die spektralphotometrischen Untersuchungen der Neptuniumlösungen wurden folgendermaßen ausgeführt (Abb. 38):

Die Lösung wurde mit einer Polyäthylenpipette in eine außerhalb der Box befindliche Mikroküvette gefüllt. Die Küvette steckte in einem Behälter aus Schaumstoff und war noch bis auf eine kleine Einfüllöffnung mit einem Latz aus Klebeband abgedeckt, der nach erfolgter Füllung in die Box herein abgezogen wurde. Nach dem Verschließen der Küvette mit einem inaktiven Polyäthylenstopfen konnte nunmehr das Absorptionsspektrum mit einem Beckman-Spektralphotometer DB aufgenommen werden. Beim Entleeren der Mikroküvette wurde entsprechend vorgegangen. Damit konnte erreicht werden, daß das Äußere der Küvette völlig inaktiv blieb.

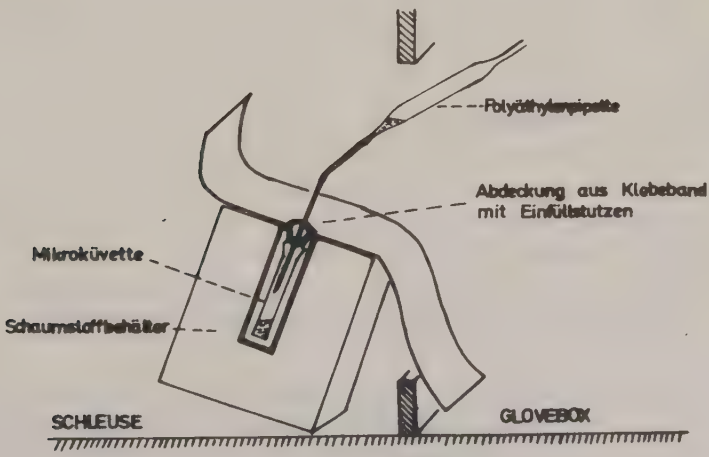


Abb. 38 Vorrichtung zum kontaminationsfreien Einfüllen einer radioaktiven Lösung in eine Mikroküvette

3.4. Darstellung der Neptunylphosphate und -arsenate

3.4.1. Darstellung von Neptunyl(VI)-nitrathexahydrat

Das für die Synthese von Hydrogenneptunylphosphat und -arsenat notwendige $NpO_2(NO_3)_2.6H_2O$ wurde nach einem Verfahren von Laidler[81] dargestellt. Dazu wurde ein Teil des zur Verfügung stehenden NpO_2 unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen eingewogen. Die so eingewogene Menge von 183,5 mg NpO_2 (entsprechend 161,7 mg Np) wurde in konz. HNO_3 gelöst, die Lösung

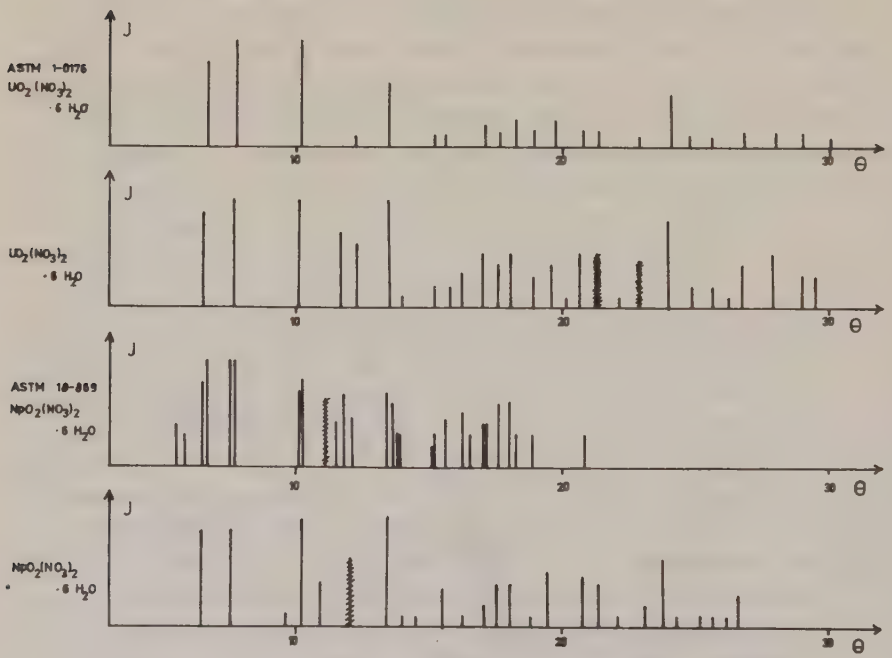


Abb. 39 Vergleich der Röntgendiagramme von Uranyl- und Neptunylnitrathexahydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei

verdünnt und das Neptunium mit Ozon aus einem Siemensschen Ozonisator zur sechswertigen Stufe oxydiert. Bei Zimmertemperatur wurde die Lösung im Ölpumpenvakuum abgedampft. Der Rückstand bestand aus rotbraunen Kristallen von $NpO_2(NO_3)_2.6H_2O$, die sich in Wasser mit rosa Farbe lösen. Das Vorliegen dieser Verbindung wurde durch eine Pulveraufnahme bestätigt. In Abb. 39 wird das Strichdiagramm dieser Pulveraufnahme mit einem Diagramm von $NpO_2(NO_3)_2.6H_2O$ aus der ASTM-Kartei und Diagrammen von $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$ verglichen. Das so dargestellte Neptunylnitrat wurde in Wasser gelöst und quantitativ in einen 25 ml-Meßkolben gegeben. Die Lösung war 0,0273m an Np, und aliquote Teile dieser Neptunylnitratlösung dienten zur Darstellung der Neptuniumglimmer. In Abb. 40 ist das Absorptionsspektrum dieser Lösung gezeigt, das eindeutig das Vorhandensein von NpO_2^{2+} anzeigt[82...84]. Beim Stehenlassen trat nach einiger Zeit das NpO_2^+-spektrum auf (Abb. 41) und nach ungefähr 1 Monat ist nur noch das Spektrum des 5-wertigen Neptuniums vorhanden (abb. 42). Deshalb muß die Neptuniumlösung vor jeder Verwendung erneut mit Ozon oxydiert werden.

Mit einem Mikrospektralphotometer der Firma Beckman Instruments wurden noch die Absorptionsspektren von Neptunyl(V)-nitrat- und Neptunyl(VI)-nitrat-Kristallen aufgenommen (Abb. 43 und 44).

3.4.2. Darstellung von Hydrogenneptunylphosphat und -arsenat

Aus Neptunylnitrat und Phosphorsäure bzw. Arsensäure konnten Hydrogenneptunylphosphat $HNpO_2PO_4.4H_2O$ und Hydrogenneptunylarsenat $HNpO_2AsO_4.4H_2O$ unter gleichen Bedingungen wie die analogen Uranverbindungen erhalten werden. Ihre Existenz wurde durch Röntgendiagrammvergleich bestätigt (Abschnitt 4.3.).

Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren: Von der 0,0273m Neptunylnitratlösung wurden jeweils 250λ(= 1,62 mg Np) in ein Zentrifugenglas pipettiert und eine Stunde lang mit Ozon behandelt, damit man sicher sein konnte, daß das Neptunium in der sechswertigen Stufe vorlag. Anschließend wurden die

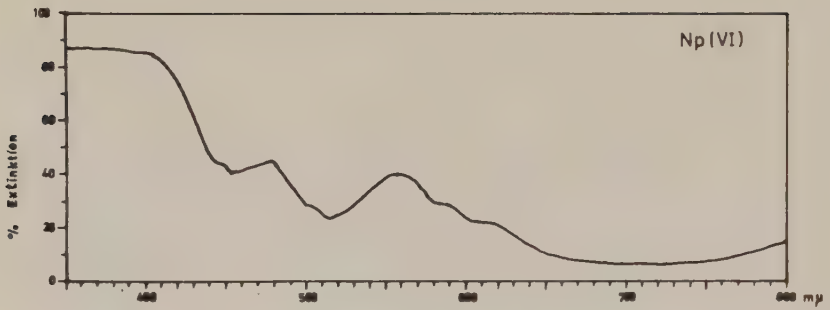


Abb. 40 Absorptionsspektrum einer Lösung von $NpO_2(NO_3)_2$ in H_2O

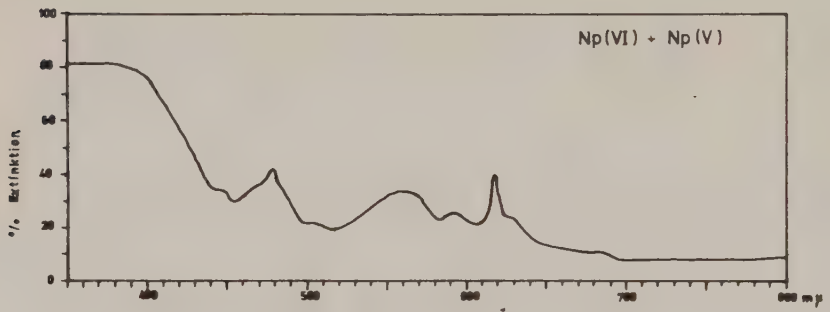


Abb. 41 Absorptionsspektrum derselben Lösung nach einigen Tagen

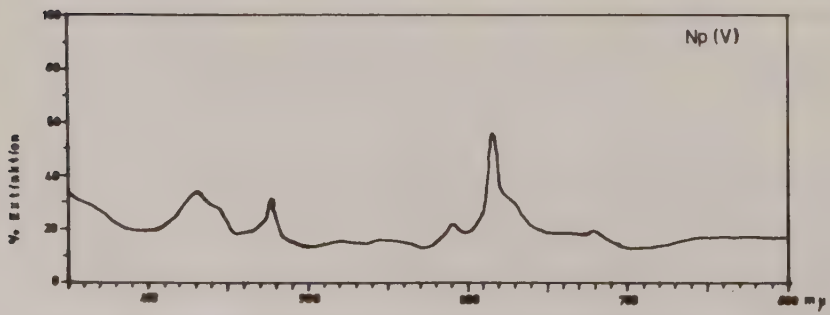


Abb. 42 Absorptionsspektrum einer Lösung von NpO_2NO_3 in H_2O

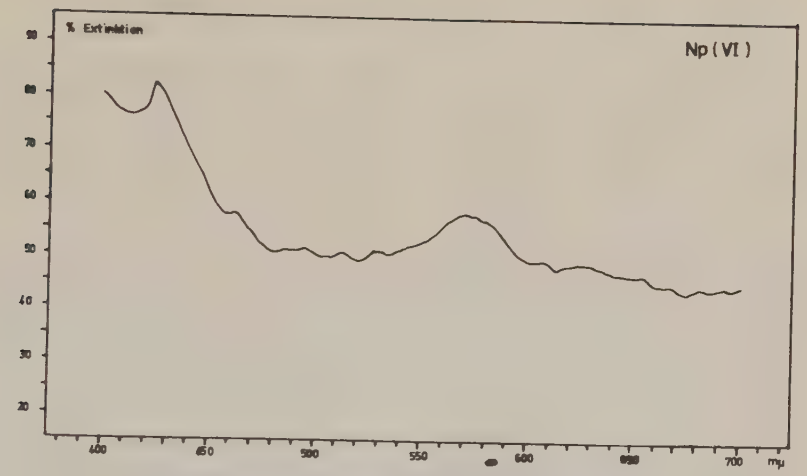


Abb. 43 Mikrospektralphotometeraufnahme von Neptunyl(VI)-nitrat

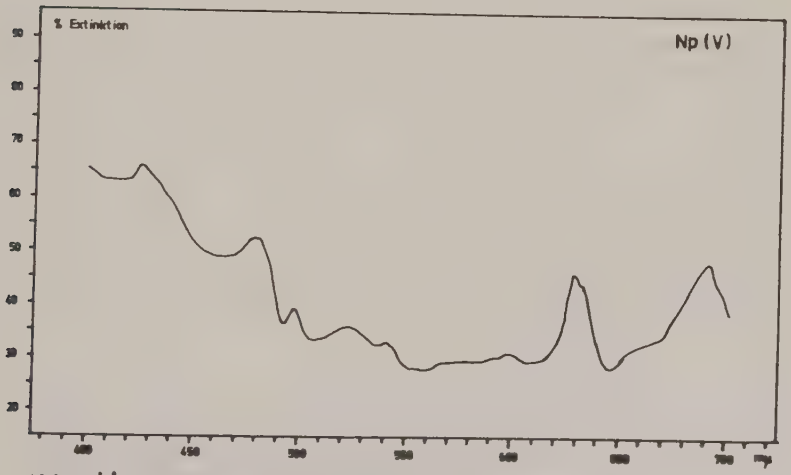


Abb. 44 Mikrospektralphotometeraufnahme von Neptunyl(V)-nitrat

Lösungen mit einer solchen Menge H_3XO_4 versetzt, daß die Reaktionslösungen vor dem Ausfallen der Niederschläge 0,08 molar an H_3XO_4 und 0,02 molar an NpO_2^{2+} waren, das Verhältnis H_3XO_4/NpO_2^{2+} also 4 : 1 betrug. Nach kurzer Zeit fielen die gesuchten Verbindungen als schmutzig-graublaue feinkristalline Niederschläge aus. Nach dem Zentrifugieren und dem Abpipettieren der überstehenden Lösungen wurden die Niederschläge dreimal mit dest. Wasser und einmal mit Aceton gewaschen und offen in der Box getrocknet.
Eine Prüfung der Radioaktivität der abgetrennten Lösungen zeigte, daß sowohl beim Phosphat als auch beim Arsenat das Neptunium praktisch quantitativ ausgefallen war. Für diese Untersuchung wurden 10 λ abgetrennte Lösung auf ein rundes Platinplättchen pipettiert, unter der Infrarotlampe eingedampft und mit der Induktionsheizung geglüht und das so hergestellte Präparat mit einem Methandurchflußzähler ausgezählt.
Im Fall des $HNpO_2PO_4$ wurden ca. 600 Imp./min, beim $HNpO_2AsO_4$ ca. 500 Imp./min gemessen. Das bedeutet, daß bei einer spezifischen Aktivität des Np-237 von S = 1523 Zerf./min.µg nur ungefähr 1% des Neptuniums nach der Fällung noch in Lösung war.

Versuche, die zum Ziel hatten, nach dem in Abschnitt 2.2.2. beim Uran beschriebenen Diffusionsverfahren Kristalle zu züchten, schlugen bisher fehl. Zum einen kann die geringe Löslichkeit von Hydrogenneptunylphosphat und -arsenat der Grund dafür sein, zum anderen ist, wenn man durch höhere Säurekonzentration die Löslichkeit erhöht, die sechswertige Stufe des Neptuniums über den Zeitraum, den die Kristallzüchtung in Anspruch nimmt (3 bis 6 Monate), nicht stabil.

3.4.3. Darstellung von Alkali- und Erdalkalineptunylphosphaten und -arsenaten

Durch Umsetzung von Hydrogenneptunylphosphat und -arsenat mit Alkali- und Erdalkalichloridlösungen wurde eine Reihe von Neptuniumglimmern erhalten. Dazu wurden die nach Abschnitt 3.4.2. in Zentrifugengläsern dargestellten Hydrogenverbindungen mit 1 ml der 4n Chloridlösungen versetzt (3n bei $BaCl_2$), die Gläser verschlossen und öfter geschüttelt. Nach ein bis zwei Wochen wurden die Lösungen vom Bodenkörper abgetrennt und die durch Kationenaustausch freigewordene HCl durch Mikrotitration mit 0,01n NaOH gegen Methylrot als Indikator bestimmt. Als Bürette diente eine 1 ml-Pipette (0,01 ml-Einteilung), die mit einer feinen Polyäthylenspitze versehen worden war. Der Auslauf wurde mit einer Pipettenkontrolle geregelt. So gelang es, den vollständigen Ersatz der H^+ in $HNpO_2XO_4$ gegen Alkali- bzw. Erdalkaliionen zu bestätigen, da ja die eingesetzte Menge an Hydrogenverbindung durch deren Schwerlöslichkeit von der Darstellung her bekannt war (Tabelle 13).
Auch hier wurden die einzelnen Neptuniumverbindungen durch Vergleich der Röntgendiagramme mit denen der entsprechenden Uranylphosphate bzw. -arsenate identifiziert (Abschnitt 4.3.).

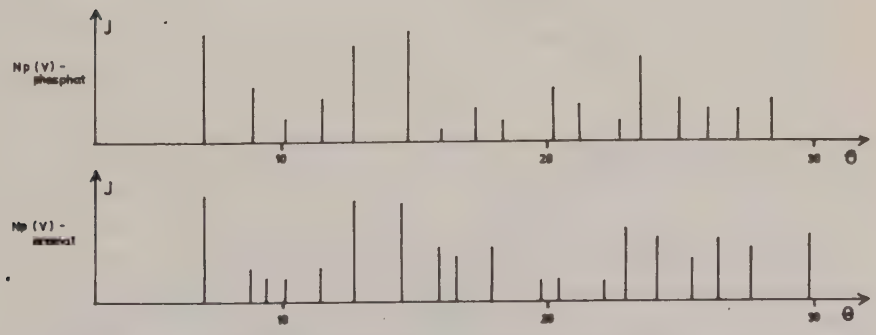


Abb. 45 Röntgendiagramme eines fünfwertigen Neptuniumphosphats und -arsenats

Tabelle 13 Mikrotitration des aus $HNpO_2XO_4$ ausgetauschten H^+

Eingesetzte Menge $HNpO_2XO_4$	eingetauschtes Kation	Auslauf an 0,01n NaOH in ml	
		theoretisch	gefunden
0,0068 mMol $HNpO_2PO_4$ (= 1,62 mg Np)	NH_4^+	0,68	0,68
	Li^+		0,67
	Na^+		0,65
	K^+		0,68
	Mg^{2+}		0,66
	Ca^{2+}		0,66
	Sr^{2+}		0,67
	Ba^{2+}		0,67
0,0068 mMol $HNpO_2AsO_4$ (= 1,62 mg Np)	NH_4^+	0,68	0,69
	Li^+		0,66
	Na^+		0,66
	K^+		0,68
	Mg^{2+}		0,65
	Ca^{2+}		0,67
	Sr^{2+}		0,68
	Ba^{2+}		0,67

Digeriert man $HNpO_2PO_4.4H_2O$ und $HNpO_2AsO_4.4H_2O$ in saurem Medium bei ungefähr 90°C mehrere Stunden lang mit $NaNO_2$-Lösung, so färben sich die Bodenkörper grün. Die Pulveraufnahmen dieser Substanzen (Abb. 45) stimmen nicht mehr mit denen der Ausgangsstoffe überein. Das Vorliegen der fünfwertigen Stufe wurde durch Aufnahmen mit dem Spektralphotometer bestätigt. Es handelt sich hier vermutlich um ein Phosphat bzw. Arsenat des fünfwertigen Neptuniums.

4. Röntgenstrukturuntersuchungen der Phosphate und Arsenate des VI-wertigen Urans und Neptuniums

4.1. Aufnahmetechnik und Erklärung der in den Tabellen und Abbildungen verwendeten Zeichen

Von den in dieser Arbeit dargestellten Uran- und Neptuniumverbindungen wurden Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer angefertigt. Die Röntgenkamera hatte einen Durchmesser von 57,5 mm. Es gelangte Cu-Kα-Strahlung (Ni-Filter) zur Anwendung. Die auswertbaren Filme (Perutz-Per X) wurden mit Hilfe eines Spindel-Meßmikroskops (Hilger und Watts, London) mit einer Genauigkeit von 0,02 mm ausgemessen und die Intensität der Röntgenlinien visuell geschätzt. Die gemessenen Werte wurden empirisch auf Filmschrumpfung und nach der Methode von Hadding auf Absorption korrigiert.
Auf Grund der beim Ausmessen auftretenden systematischen und individuellen Ablesefehler und der bei den untersuchten Substanzen verhältnismäßig großen Linienbreiten sind die aus den Pulveraufnahmen ermittelten Gitterkonstanten mit einer abgeschätzten Unsicherheit von ca. 0,05 Å behaftet.

Die in den Tabellen und Abbildungen verwendeten Zeichen haben folgende Bedeutung:

I	= geschätzte relative Intensität einer Linie
D	= diffuse Linie
$\Theta_{korr.}$	= korrigierter Glanzwinkel
N.I.	= nicht indizierbare Linie
V	= röntgenographisch bestimmtes Volumen der Elementarzelle
ϱ	= röntgenographisch bestimmte Dichte
Z	= Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
nat.	= natürlicher Uranglimmer
synth.	= synthetische Uranglimmer
≋	= diffuse Linie

4.2. Auswertungstabellen der Pulveraufnahmen

In diesem Abschnitt sind in den Tabellen 4 bis 47 die Ergebnisse der Auswertung der ausmeßbaren und indizierbaren Pulveraufnahmen der Uran- und Neptuniumglimmer aufgeführt. Dabei handelt es sich durchweg um die "normalen" oder "vollhydratisierten" Formen dieser Verbindungen, deren Pulveraufnahmen alle tetragonal indiziert werden konnten. Aufnahmen der "wasserärmeren" Formen (u. a. in Abschnitt 4.3.) konnten bislang nicht befriedigend indiziert werden.
Die in den Tabellen angegebenen Wassergehalte der Uranylphosphate und -arsenate stützen sich auf die Untersuchungen in Abschnitt 2.3.3. und 2.5.4.. Allerdings sind die Angaben bei Verbindungen, die in dem hier röntgenographisch untersuchten Bereich keine ausgeprägten Hydratstufen besitzen (z. B. $Ca(UO_2AsO_4)_2$) nur Mittelwerte. Konnte durch Vergleich der Röntgendiagramme den Uranylphosphaten und -arsenaten entsprechende Neptuniumverbindungen zugeordnet werden (Abschnitt 4.3.), so wurde der gleiche Wassergehalt angenommen.
Die Berechnung der Gitterkonstanten erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und wurde mit einem Computer ausgeführt (Leibniz-Rechenzentrum der Akademie der Bayerischen Wissenschaften, München). Dazu wurde gemeinsam mit W. Kempf[85] ein Rechenprogramm aufgestellt.

Rechenprogramm für die Auswertung von Pulveraufnahmen:

```
'BEGIN''COMMENT'PROGRAMM ZUR VERFEINERUNG VON GITTERKONSTANTEN
                MIT DER METHODE DER KLEINSTEN FEHLERQUADRATE.,
  'INTEGER'I,IE,J,JE,M,NAME.,
  'REAL'A,ASTERN,ARES,C,CSTERN,CRES,SUM,MIN,LAMBDA.,
  IE.:=100.,
  JE.:=50.,
 'BEGIN'
   'INTEGER''ARRAY'H,K,L(/1..IE/).,
   'REAL''ARRAY'THETA,SBEO,SBER,SRES,D,DRES,DELTA(/1..IE/).,
   LAMBDA.:=1.5418.,
   LAMBDA.:=LAMBDA*LAMBDA.,
   'COMMENT'AUF DER ERSTEN DATENKARTE JEDER VERBINDUNG MUESSEN
            DIE UNGEFAEHREN GITTERKONSTANTEN ASTERN UND CSTERN
            UND DER NAME BZW. DIE NUMMER DER VERBINDUNG STEHEN.
            ES FOLGEN DIE DATENKARTEN MIT DEN REFLEXEN UND
            INDIZES IN DER REIHENFOLGE THETA(IN WINKELGRADEN),
            H,K,L.AUF DER LETZTEN KARTE JEDER VERBINDUNG MUSS
            77,77,77,77,AUF DER LETZTEN KARTE UEBERHAUPT 999
            STEHEN.J IST LAUFVARIABLE DER EINZELNEN
            VERBINDUNGEN.,
   'FOR'J.:=1'STEP'1'UNTIL'JE'DO'
  'BEGIN'
    READ(ASTERN,CSTERN,NAME).,
    'FOR'I.:=1'STEP'1'UNTIL'IE'DO'
   'BEGIN'
     READ(THETA(/I/),H(/I/),K(/I/),L(/I/)).,
     'IF'THETA(/I/)'EQUAL'77'THEN''GOTO'HOFFMANN.,
     'IF'ASTERN'EQUAL'999'THEN''GOTO'ZEBISCH.,
   'END'.,
HOFFMANN.:M.:=I-1.,
    MIN.:=987654321.,
   'BEGIN''COMMENT'BERECHNUNG DER EINZELNEN VERBINDUNGEN.,
     'FOR'I.:=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'
    'BEGIN'
      SBEO(/I/).:=SIN(THETA(/I/)*0.017453)'POWER'2.,
    'END'.,
      'FOR'A.:=(ASTERN-0.1)'STEP'0.01'UNTIL'(ASTERN+0.1)'DO'
      'FOR'C.:=(CSTERN-0.1)'STEP'0.01'UNTIL'(CSTERN+0.1)'DO'
```

```
    'BEGIN'
      SUM..=0.,
      'FOR'I..=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'
     'BEGIN'
       SBER(/I/)..=LAMBDA/(4*A*A)*(H(/I/)*H(/I/)+K(/I/)*K(/I/)
                    +A*A*L(/I/)/(C*C)).,
       D(/I/)..=SBEO(/I/)-SBER(/I/).,
       DELTA(/I/)..=D(/I/)'POWER'2.,
       SUM..=SUM+DELTA(/I/).,
     'END'.,
       'IF'SUM'LESS'MIN'THEN'
     'BEGIN'
       MIN..=SUM.,
       ARES..=A.,
       CRES..=C.,
     'END'.,
    'END'.,
      'FOR'I..=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'
    'BEGIN'
      SRES(/I/)..=LAMBDA/(4*ARES*ARES)*(H(/I/)*H(/I/)+K(/I/)
                  *K(/I/)+ARES*ARES*L(/I/)*L(/I/)/(CRES*CRES)).,
      DRES(/I/)..=SBEO(/I/)-SRES(/I/).,
      DRES(/I/)..=DRES(/I/)*10000.,
      OUTPUT(2,'('/,ZD30B,ZD.DD5B,D.4D6B,D.4D4B,+ZZD3B,3(ZD)')',
      I,THETA(/I/),SBEO(/I/),SRES(/I/),DRES(/I/),H(/I/),
      K(/I/),L(/I/)).,
      OUTPUT(4,'('/,ZD30B,ZD.DD5B,D.4D6B,D.4D4B,+ZZD3B,3(ZD)')',
      I,THETA(/I/),SBEO(/I/),SRES(/I/),DRES(/I/),H(/I/),
      K(/I/),L(/I/)).,
    'END'.,
      WRITE('('

                 ')').,
      PRINT(ASTERN,CSTERN,ARES,CRES,NAME).,
   'END'BERECHNUNG DER EINZELNEN VERBINDUNGEN .,
     PAGE.,
  'END'LAUFANWEISUNG AN J.,
  'END'.,
ZEBISCH..
'END'PROGRAM.,
```

Tabelle 14 Auswertung der Pulveraufnahme von Hydrogenuranylphosphat-4-Hydrat $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	5.17	0.0081	0.0078	+3	0 0 1
2	7	8.15	0.0201	0.0200	+1	1 0 1
3	6	9.05	0.0247	0.0243	+4	1 1 0
4	7	10.28	0.0318	0.0321	-3	1 1 1
				0.0313	+6	0 0 2
5	10	12.09	0.0439	0.0434	+4	1 0 2
6	8	12.71	0.0484	0.0487	-2	2 0 0
7	9	13.73	0.0563	0.0565	-1	2 0 1
				0.0556	+7	1 1 2
8	6	15.23	0.0690	0.0686	+4	2 1 1
9	6	16.67	0.0823	0.0825	-2	1 0 3
10	4	17.66	0.0920	0.0921	-0	2 1 2
11	4	18.24	0.0980	0.0973	+7	2 2 0
12	5	18.92	0.1051	0.1051	+0	2 2 1
13	2	20.02	0.1172	0.1173	-1	3 0 1
14	4	20.41	0.1216	0.1216	-0	3 1 0
15	2	20.72	0.1252	0.1250	+1	0 0 4
16	6	21.20	0.1308	0.1312	-4	2 1 3
17	4	21.70	0.1367	0.1372	-5	1 0 4
18	4	22.10	0.1415	0.1407	+8	3 0 2
19	3	22.76	0.1497	0.1494	+3	1 1 4
20	3	24.07	0.1663	0.1659	+4	3 2 1
21	2	24.65	0.1739	0.1737	+2	2 0 4
22	3	25.15	0.1806	0.1798	+8	3 0 3
23	5	25.56	0.1861	0.1859	+3	2 1 4
24	3	26.22	0.1952	0.1946	+6	4 0 0
				0.1954	-2	0 0 5
25	3	26.75	0.2026	0.2024	+2	4 0 1
26	5	27.85	0.2182	0.2189	-7	3 3 0
27	5	28.56	0.2286	0.2285	+1	3 2 3
28	2	29.21	0.2381	0.2380	+1	4 1 2
29	6	29.58	0.2437	0.2433	+4	4 2 0
				0.2440	-4	2 0 5
30	4	30.11	0.2517	0.2511	+6	4 2 1

$$\sin^2\theta = 0{,}01216\ (h^2+k^2) + 0{,}00782 \cdot l^2$$

$a = 6{,}99 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 426{,}1$ Å^3

$c = 8{,}72 \pm 0{,}05$ Å $\quad \varrho = 3{,}41$ g/cm^3

$c/a = 1{,}247 \quad Z = 2$

Tabelle 15 Auswertung der Pulveraufnahme von Hydrogenneptunylphosphat-4-Hydrat $HNpO_2PO_4.4H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.92	0.0074	0.0077	-4	0 0 1
2	7	8.03	0.0195	0.0200	-5	1 0 1
3	6	8.88	0.0238	0.0245	-7	1 1 0
4	7	10.28	0.0318	0.0323	-4	1 1 1
				0.0310	+9	0 0 2
5	10	12.00	0.0432	0.0432	-0	1 0 2
6	8	12.83	0.0493	0.0491	+2	2 0 0
7	9	13.85	0.0573	0.0568	+5	2 0 1
8	6	15.23	0.0690	0.0691	-1	2 1 1
9	6	16.51	0.0808	0.0801	+7	2 0 2
10	5	17.62	0.0916	0.0923	-7	2 1 2
11	4	18.30	0.0986	0.0981	+4	2 2 0
12	5	18.98	0.1058	0.1059	-1	2 2 1
13	2	20.13	0.1184	0.1182	+3	3 0 1
				0.1188	-3	2 0 3
14	4	20.54	0.1231	0.1227	+4	3 1 0
15	5	21.14	0.1301	0.1304	-4	3 1 1
				0.1291	+9	2 2 2
16	4	22.07	0.1412	0.1414	-2	3 0 2
17	2	22.62	0.1479	0.1484	-5	1 1 4
18	3	24.11	0.1669	0.1672	-4	3 2 1
19	3	25.11	0.1801	0.1801	-0	3 0 3
20	4	25.89	0.1907	0.1905	+2	3 2 2
21	2	26.26	0.1958	0.1963	-5	4 0 0
22	3	26.87	0.2043	0.2040	+2	4 0 1
23	4	27.69	0.2159	0.2163	-4	4 1 1
24	4	28.52	0.2280	0.2273	+7	4 0 2
				0.2286	-6	3 3 1
25	4	29.28	0.2392	0.2395	-3	4 1 2
26	5	29.73	0.2459	0.2454	+6	4 2 0
27	3	30.24	0.2536	0.2531	+5	4 2 1

$$\sin^2\Theta = 0{,}01227\ (h^2+k^2) + 0{,}00774\ .\ l^2$$

$a = 6{,}96 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 424{,}4$ Å^3

$c = 8{,}76 \pm 0{,}06$ Å $\quad \varrho = 3{,}42$ g/cm^3

$c/a = 1{,}259 \quad Z = 2$

Tabelle 16 Auswertung der Pulveraufnahme von Ammoniumuranylphosphat-3-Hydrat $NH_4UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	4.90	0.0073	0.0073	+0	0 0 1
2	7	8.06	0.0197	0.0193	+3	1 0 1
3	6	9.06	0.0248	0.0242	+6	1 1 0
4	7	10.26	0.0317	0.0314	+3	1 1 1
5	10	11.69	0.0411	0.0411	-1	1 0 2
6	7	12.65	0.0480	0.0484	-4	2 0 0
7	9	13.68	0.0559	0.0556	+3	2 0 1
8	6	15.09	0.0678	0.0677	+0	2 1 1
9	8	16.20	0.0778	0.0774	+4	1 0 3
				0.0774	+4	2 0 2
10	6	17.41	0.0895	0.0895	+0	1 1 3
				0.0895	+0	2 1 2
11	4	18.09	0.0964	0.0967	-3	2 2 0
12	6	18.75	0.1033	0.1040	-7	2 2 1
13	6	19.89	0.1157	0.1161	-4	3 0 1
				0.1161	-4	0 0 4
14	6	20.42	0.1217	0.1209	+8	3 1 0
15	8	20.94	0.1277	0.1282	-5	3 1 1
				0.1282	-5	1 0 4
16	5	21.94	0.1396	0.1403	-7	1 1 4
17	1	22.84	0.1507	0.1500	+7	3 1 2
18	4	23.88	0.1639	0.1645	-6	2 0 4
				0.1645	-6	3 2 1
19	5	24.71	0.1747	0.1741	+6	3 0 3
20	5	25.54	0.1859	0.1862	-4	3 1 3
				0.1862	-4	3 2 2
21	2	26.06	0.1930	0.1935	-5	4 0 0
				0.1935	-5	1 0 5
22	2	26.60	0.2005	0.2008	-3	4 0 1
23	4	27.03	0.2065	0.2056	+9	4 1 0
				0.2056	+9	1 1 5
24	6	28.18	0.2230	0.2225	+5	3 2 3
				0.2225	+5	4 0 2
25	2	28.66	0.2300	0.2298	+2	2 0 5
26	5	29.15	0.2373	0.2370	+2	3 1 4
27	2	29.45	0.2417	0.2419	-1	2 1 5
				0.2419	-1	4 2 0
28	3	29.95	0.2492	0.2491	+1	4 2 1

$\sin^2\Theta = 0{,}01209\ (h^2+k^2) + 0{,}00726 \cdot l^2$

$a = 7{,}01 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 444{,}7$ Å^3

$c = 9{,}05 \pm 0{,}06$ Å $\quad \varrho = 3{,}26$ g/cm^3

$c/a = 1{,}291 \quad Z = 2$

Tabelle 17 Auswertung der Pulveraufnahme von Ammoniumneptunylphosphat-3-Hydrat $NH_4NpO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	5.10	0.0079	0.0073	+6	0 0 1
2	8	8.09	0.0198	0.0196	+2	1 0 1
3	7	9.07	0.0248	0.0246	+2	1 1 0
4	7	10.35	0.0323	0.0319	+3	1 1 1
5	10	11.75	0.0415	0.0417	-2	1 0 2
6	8	12.85	0.0495	0.0492	+2	2 0 0
7	9	13.81	0.0570	0.0566	+4	2 0 1
8	6	15.16	0.0684	0.0689	-5	2 1 1
9	6	16.32	0.0790	0.0786	+4	2 0 2
				0.0783	+6	1 0 3
10	5	17.55	0.0909	0.0906	+3	1 1 3
				0.0909	+1	2 1 2
11	4	18.21	0.0977	0.0984	-8	2 2 0
12	5	18.97	0.1057	0.1058	-1	2 2 1
13	5	20.05	0.1175	0.1181	-5	3 0 1
				0.1174	+1	0 0 4
14	5	20.48	0.1224	0.1230	-6	3 1 0
15	8	21.08	0.1294	0.1297	-3	1 0 4
16	7	22.04	0.1408	0.1401	+7	3 0 2
17	1	22.99	0.1525	0.1524	+2	3 1 2
18	4	24.06	0.1662	0.1666	-4	2 0 4
19	5	24.89	0.1771	0.1768	+4	3 0 3
20	4	25.76	0.1889	0.1891	-2	3 1 3
				0.1893	-4	3 2 2
21	2	26.34	0.1969	0.1969	+0	4 0 0
22	3	26.80	0.2033	0.2042	-9	4 0 1
23	3	27.27	0.2099	0.2092	+8	4 1 0
24	1	27.70	0.2161	0.2165	-4	4 1 1
				0.2158	+3	2 2 4
25	6	28.40	0.2262	0.2262	+0	4 0 2
				0.2260	+2	3 2 3
26	6	29.29	0.2393	0.2385	+8	4 1 2
27	2	29.77	0.2465	0.2461	+5	4 2 0
28	3	30.20	0.2530	0.2534	-4	4 2 1

$$\sin^2\theta = 0{,}01230\ (h^2+k^2) + 0{,}00734 \cdot l^2$$

$a = 6{,}95 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 434{,}7$ Å^3

$c = 9{,}00 \pm 0{,}06$ Å $\quad \varrho = 3{,}33$ g/cm^3

$c/a = 1{,}295 \quad Z = 2$

Tabelle 18 Auswertung der Pulveraufnahme von Lithiumuranylphosphat-4-Hydrat $LiUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	4.97	0.0075	0.0072	+3	0 0 1
2	6	8.16	0.0201	0.0196	+5	1 0 1
3	5	9.10	0.0250	0.0247	+3	1 1 0
4	3	9.76	0.0287	0.0290	-2	0 0 2
5	6	10.30	0.0320	0.0320	-0	1 1 1
6	10	11.74	0.0414	0.0413	+1	1 0 2
7	9	12.92	0.0500	0.0495	+5	2 0 0
8	9	13.83	0.0571	0.0567	+4	2 0 1
9	6	15.24	0.0691	0.0691	-0	2 1 1
10	6	16.13	0.0772	0.0775	-4	1 0 3
11	5	17.59	0.0913	0.0908	+5	2 1 2
12	4	18.37	0.0993	0.0990	+3	2 2 0
13	5	19.07	0.1067	0.1062	+5	2 2 1
14	3	19.82	0.1150	0.1147	+3	2 0 3
15	3	20.23	0.1196	0.1186	+10	3 0 1
16	7	20.94	0.1277	0.1270	+7	2 1 3
				0.1282	-5	1 0 4
				0.1280	-2	2 2 2
17	5	21.24	0.1312	0.1310	+3	3 1 1
18	6	21.98	0.1401	0.1403	-2	3 0 2
19	1	23.95	0.1648	0.1642	+6	2 2 3
				0.1653	-6	2 0 4
20	2	24.22	0.1683	0.1681	+2	3 2 1
21	5	24.86	0.1767	0.1765	+2	3 0 3
22	5	25.76	0.1889	0.1889	-0	3 1 3
23	3	26.40	0.1977	0.1980	-3	4 0 0
24	5	26.96	0.2055	0.2052	+3	4 0 1
25	8D	28.43	0.2266	0.2270	-3	4 0 2
				0.2260	+6	3 2 3
26	7	29.23	0.2384	0.2393	-9	4 1 2
27	5	29.85	0.2477	0.2475	+2	4 2 0

$$\sin^2\Theta = 0{,}01237\ (h^2+k^2) + 0{,}00724\ .\ l^2$$

$a = 6{,}93 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 435{,}1$ Å^3

$c = 9{,}06 \pm 0{,}06$ Å $\quad \varrho = 3{,}39$ g/cm^3

$c/a = 1{,}307 \quad Z = 2$

Tabelle 19 Auswertung der Pulveraufnahme von Lithiumneptunylphosphat-4-Hydrat $LiNpO_2PO_4.4H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.72	0.0068	0.0071	-3	0 0 1
2	7	7.90	0.0189	0.0195	-6	1 0 1
3	6	8.93	0.0241	0.0247	-7	1 1 0
4	2	9.73	0.0286	0.0283	+2	0 0 2
5	7	10.19	0.0313	0.0318	-5	1 1 1
6	10	11.60	0.0404	0.0407	-3	1 0 2
7	9	12.78	0.0489	0.0495	-6	2 0 0
8	9	13.66	0.0558	0.0566	-8	2 0 1
9	7	15.21	0.0688	0.0690	-1	2 1 1
10	6	15.99	0.0759	0.0761	-2	1 0 3
11	5	17.39	0.0893	0.0902	-9	2 1 2
				0.0885	+8	1 1 3
12	4	18.33	0.0989	0.0990	-1	2 2 0
13	5	19.01	0.1061	0.1061	+0	2 2 1
14	2	19.64	0.1130	0.1133	-4	0 0 4
				0.1132	-3	2 0 3
15	2	20.09	0.1180	0.1185	-5	3 0 1
16	8	20.81	0.1262	0.1257	+5	1 0 4
				0.1256	+6	2 1 3
17	5	21.17	0.1304	0.1308	-4	3 1 1
18	6	21.92	0.1394	0.1397	-3	3 0 2
19	1	23.80	0.1628	0.1628	+0	2 0 4
				0.1627	+1	2 2 3
20	2	24.26	0.1688	0.1680	+9	3 2 1
21	4	24.73	0.1750	0.1752	-2	2 1 4
				0.1751	-1	3 0 3
22	4	25.77	0.1890	0.1892	-2	3 2 2
23	3	26.37	0.1973	0.1980	-7	4 0 0
24	3	26.87	0.2043	0.2051	-8	4 0 1
25	5	28.28	0.2245	0.2247	-2	3 0 4
				0.2246	-2	3 2 3
26	5	29.19	0.2379	0.2371	+8	3 1 4
				0.2387	-8	4 1 2
27	3	29.89	0.2483	0.2475	+8	4 2 0

$$\sin^2\theta = 0{,}01237\ (h^2+k^2) + 0{,}00708\ .\ l^2$$

$a = 6{,}93 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 439{,}9$ Å^3

$c = 9{,}16 \pm 0{,}07$ Å $\quad \varrho = 3{,}34$ g/cm^3

$c/a = 1{,}322 \quad Z = 2$

Tabelle 20 Auswertung der Pulveraufnahme von Natriumuranylphosphat-3-Hydrat $NaUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	4.90	0.0073	0.0078	-5	0 0 1
2	8	8.04	0.0196	0.0200	-4	1 0 1
3	7	8.86	0.0237	0.0243	-5	1 1 0
4	7	10.20	0.0314	0.0313	+0	0 0 2
				0.0321	-7	1 1 1
5	10	11.93	0.0427	0.0435	-7	1 0 2
6	9	12.67	0.0481	0.0485	-4	2 0 0
7	9	13.67	0.0558	0.0556	+3	1 1 2
				0.0563	-5	2 0 1
8	6	15.17	0.0685	0.0685	+0	2 1 1
9	3D	16.66	0.0822	0.0826	-4	1 0 3
10	4	17.60	0.0914	0.0920	-6	2 1 2
11	4	18.14	0.0969	0.0970	-1	2 2 0
12	5	18.86	0.1045	0.1049	-4	2 2 1
13	4	20.04	0.1174	0.1170	+4	3 0 1
14	5	20.43	0.1218	0.1213	+6	3 1 0
15	6	21.04	0.1289	0.1291	-2	3 1 1
				0.1284	+5	2 2 2
16	5	21.98	0.1401	0.1405	-4	3 0 2
17	1	22.70	0.1489	0.1496	-7	1 1 4
18	3	24.03	0.1658	0.1655	+3	3 2 1
19	2	25.14	0.1805	0.1797	+8	3 0 3
20	3	25.71	0.1882	0.1890	-8	3 2 2
21	2	26.10	0.1935	0.1941	-5	4 0 0
22	2	26.70	0.2019	0.2019	-0	4 0 1
23	2	27.87	0.2185	0.2183	+2	3 3 0
24	3	28.52	0.2280	0.2282	-2	3 2 3
25	2	29.15	0.2373	0.2375	-3	4 1 2
26	3	29.67	0.2450	0.2444	+7	2 0 5

$$\sin^2\Theta = 0{,}01213\ (h^2+k^2) + 0{,}00783 \cdot l^2$$

$a = 7{,}00 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 426{,}8$ Å^3

$c = 8{,}71 \pm 0{,}05$ Å $\quad \varrho = 3{,}44$ g/cm^3

$c/a = 1{,}244 \quad Z = 2$

Tabelle 21 Auswertung der Pulveraufnahme von Natriumneptunylphosphat-3-Hydrat $NaNpO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	5.02	0.0077	0.0077	-1	0 0 1
2	8	8.13	0.0200	0.0201	-1	1 0 1
3	7	8.97	0.0243	0.0247	-4	1 1 0
4	7	10.30	0.0320	0.0325	-5	1 1 1
5	10	12.06	0.0437	0.0433	+4	1 0 2
6	7	12.86	0.0495	0.0495	+0	2 0 0
7	9	13.87	0.0575	0.0572	+2	2 0 1
8	6	15.22	0.0689	0.0696	-7	2 1 1
				0.0695	-6	0 0 3
9	6	16.64	0.0820	0.0819	+1	1 0 3
10	4	17.69	0.0923	0.0928	-4	2 1 2
11	4	18.29	0.0985	0.0990	-5	2 2 0
12	5	19.00	0.1060	0.1067	-7	2 2 1
13	3	20.18	0.1190	0.1191	-1	3 0 1
				0.1190	-0	2 0 3
14	4	20.64	0.1242	0.1236	+6	0 0 4
				0.1237	+5	3 1 0
15	6	21.24	0.1312	0.1314	-2	2 1 3
				0.1315	-2	3 1 1
16	4	22.17	0.1424	0.1423	+1	3 0 2
17	2	22.67	0.1485	0.1484	+2	1 1 4
18	2	24.20	0.1680	0.1686	-6	3 2 1
				0.1685	-5	2 2 3
19	2	25.14	0.1805	0.1809	-4	3 0 3
20	4	25.94	0.1913	0.1918	-4	3 2 2
21	1	26.45	0.1984	0.1980	+4	4 0 0
22	3	26.95	0.2054	0.2057	-3	4 0 1
				0.2055	-1	1 0 5
23	4	27.85	0.2182	0.2179	+3	1 1 5
				0.2181	+1	4 1 1
24	4	28.71	0.2308	0.2304	+3	3 2 3
				0.2305	+3	3 3 1
25	3	29.42	0.2413	0.2413	+0	4 1 2
26	5	29.82	0.2473	0.2474	-1	3 1 4
				0.2475	-2	4 2 0
27	3	30.37	0.2556	0.2550	+6	2 1 5
				0.2552	+4	4 2 1

$$\sin^2\theta = 0{,}01237\ (h^2+k^2) + 0{,}00773 \cdot l^2$$

$a = 6{,}93 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 421{,}2$ Å^3

$c = 8{,}77 \pm 0{,}04$ Å $\quad \varrho = 3{,}48$ g/cm^3

$c/a = 1{,}266 \quad Z = 2$

Tabelle 22 Auswertung der Pulveraufnahme von Kaliumuranylphosphat-3-Hydrat $KUO_2PO_4 . 3H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta . 10^4$	h k l
1	10	4.88	0.0072	0.0075	-3	0 0 1
2	7	8.00	0.0194	0.0197	-3	1 0 1
3	6	8.82	0.0235	0.0243	-8	1 1 0
4	6	10.21	0.0314	0.0318	-4	1 1 1
5	10	11.78	0.0417	0.0422	-6	1 0 2
6	8	12.69	0.0483	0.0487	-4	2 0 0
7	9	13.65	0.0557	0.0562	-5	2 0 1
8	1	14.37	0.0616	0.0608	+8	2 1 0
9	6	15.07	0.0676	0.0683	-7	2 1 1
				0.0677	-1	0 0 3
10	7	16.37	0.0794	0.0787	+7	2 0 2
				0.0798	-4	1 0 3
11	5	17.52	0.0906	0.0909	-3	2 1 2
12	4	18.18	0.0973	0.0973	+0	2 2 0
13	5	18.84	0.1043	0.1048	-5	2 2 1
14	1	19.92	0.1161	0.1163	-3	2 0 3
				0.1170	-9	3 0 1
15	5	20.35	0.1209	0.1216	-7	3 1 0
				0.1203	+6	0 0 4
16	6	21.00	0.1284	0.1285	-1	2 1 3
				0.1291	-7	3 1 1
17	1	21.38	0.1329	0.1325	+4	1 0 4
18	4	21.91	0.1392	0.1395	-3	3 0 2
19	3	22.36	0.1447	0.1446	+1	1 1 4
20	2	22.92	0.1517	0.1517	-0	3 1 2
21	3D	24.08	0.1665	0.1656	+8	3 2 1
22	3	24.85	0.1766	0.1771	-5	3 0 3
23	3	25.17	0.1809	0.1811	-2	2 1 4
24	5	25.73	0.1885	0.1893	-8	3 1 3
				0.1880	+5	0 0 5
				0.1882	+3	3 2 2
25	3	26.19	0.1948	0.1946	+2	4 0 0
26	3	26.75	0.2026	0.2021	+5	4 0 1
27	4	27.45	0.2125	0.2123	+2	1 1 5
28	2	27.95	0.2197	0.2189	+7	3 3 0
29	4	28.43	0.2266	0.2265	+2	3 3 1
				0.2258	+9	3 2 3
30	4	29.12	0.2368	0.2368	-0	4 1 2
				0.2366	+2	2 0 5
31	5	29.55	0.2432	0.2433	-0	4 2 0

$\sin^2\Theta = 0{,}01216\ (h^2+k^2) + 0{,}00752 \cdot l^2$

$a = 6{,}99 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 434{,}4$ Å^3

$c = 8{,}89 \pm 0{,}06$ Å $\quad \varrho = 3{,}50$ g/cm^3

$c/a = 1{,}272 \quad Z = 2$

Tabelle 23 Auswertung der Pulveraufnahme von Kaliumneptunylphosphat-3-Hydrat $KNpO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	4.87	0.0072	0.0075	-3	0 0 1
2	7	8.13	0.0200	0.0198	+2	1 0 1
3	6	9.03	0.0246	0.0246	+0	1 1 0
4	6	10.34	0.0322	0.0321	+1	1 1 1
5	10	11.90	0.0425	0.0422	+3	1 0 2
6	8	12.86	0.0495	0.0492	+3	2 0 0
7	9	13.76	0.0566	0.0567	-1	2 0 1
8	7	15.22	0.0689	0.0690	-1	2 1 1
9	7	16.37	0.0794	0.0795	-1	1 0 3
				0.0791	+3	2 0 2
10	4	17.57	0.0911	0.0918	-7	1 1 3
				0.0914	-3	2 1 2
11	3	18.29	0.0985	0.0984	+1	2 2 0
12	5	18.92	0.1051	0.1059	-8	2 2 1
13	3	20.14	0.1185	0.1182	+3	3 0 1
14	3	20.55	0.1232	0.1230	+2	3 1 0
15	6	21.00	0.1284	0.1283	+1	2 2 2
				0.1287	-3	2 1 3
16	5	22.00	0.1403	0.1406	-3	3 0 2
17	2	22.30	0.1440	0.1441	-1	1 1 4
18	1	23.07	0.1535	0.1529	+6	3 1 2
19	3	24.22	0.1683	0.1687	-4	2 0 4
20	3	24.97	0.1782	0.1780	+2	3 0 3
21	4	25.76	0.1889	0.1898	-9	3 2 2
22	2	26.28	0.1960	0.1969	-8	4 0 0
23	2	26.83	0.2037	0.2043	-6	4 0 1
24	2	27.33	0.2108	0.2113	-6	1 1 5
25	4	28.46	0.2271	0.2272	-1	3 2 3
				0.2267	+4	4 0 2
26	4	29.11	0.2367	0.2359	+7	2 0 5
27	4	29.70	0.2455	0.2461	-6	4 2 0
28	3	30.25	0.2538	0.2535	+2	4 2 1

$$\sin^2\Theta = 0{,}01230\ (h^2+k^2) + 0{,}00747 \cdot l^2$$

$a = 6{,}95 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 430{,}9$ Å^3

$c = 8{,}92 \pm 0{,}05$ Å $\quad \varrho = 3{,}52$ g/cm^3

$c/a = 1{,}283 \quad Z = 2$

Tabelle 24 Auswertung der Pulveraufnahme von Magnesiumuranylphosphat-9-Hydrat $Mg(UO_2PO_4)_2 \cdot 9H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	9	4.53	0.0062	0.0061	+1	0 0 2
2	5	6.74	0.0138	0.0137	+0	1 0 1
				0.0138	+0	0 0 3
3	8	8.85	0.0237	0.0244	-7	1 1 0
				0.0245	-8	0 0 4
4	6	9.91	0.0296	0.0305	-9	1 1 2
5	10	12.73	0.0486	0.0488	-2	2 0 0
				0.0489	-3	1 1 4
6	6	13.48	0.0543	0.0549	-6	2 0 2
				0.0551	-7	0 0 6
7	5	14.35	0.0614	0.0610	+4	2 1 0
8	3D	15.60	0.0723	0.0733	-10	2 0 4
9	2	16.91	0.0846	0.0855	-9	2 1 4
10	4	18.24	0.0980	0.0976	+4	2 2 0
				0.0979	+1	0 0 8
11	6	20.53	0.1230	0.1235	-6	3 0 3
				0.1235	-5	3 1 1
				0.1237	-8	2 0 7
				0.1221	+9	2 2 4
12	3	21.43	0.1335	0.1343	-8	3 0 4
13	3	22.70	0.1489	0.1483	+6	1 1 9
				0.1480	+9	3 0 5
14	2	25.34	0.1832	0.1830	+1	3 2 4
15	4	26.33	0.1967	0.1969	-2	3 1 7
				0.1967	+0	4 0 1
				0.1968	-1	3 2 5
16	2	28.11	0.2220	0.2211	+9	3 3 1
				0.2215	+5	2 2 9
				0.2211	+9	4 1 3
17	4	29.64	0.2446	0.2440	+6	4 2 0
				0.2440	+5	3 3 4
				0.2447	-1	1 1 12

$\sin^2\Theta = 0{,}01220\ (h^2+k^2) + 0{,}00153\ .\ l^2$

$a = 6{,}98 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 960{,}3$ Å^3

$c = 19{,}71 \pm 0{,}12$ Å $\quad \varrho = 3{,}17$ g/cm^3

$c/a = 2{,}824 \quad Z = 2$

Tabelle 25 Auswertung der Pulveraufnahme von Magnesiumneptunylphosphat-9-Hydrat $Mg(NpO_2PO_4)_2 \cdot 9H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.55	0.0063	0.0061	+2	0 0 2
2	4	7.93	0.0190	0.0183	+8	1 0 2
3	8	8.82	0.0235	0.0243	-8	1 1 0
4	5	10.10	0.0308	0.0304	+3	1 1 2
5	4	11.59	0.0403	-	-	N.I.
6	10	12.67	0.0481	0.0487	-5	2 0 0
				0.0488	-7	1 1 4
7	5	13.66	0.0558	0.0551	+7	0 0 6
8	5	15.05	0.0674	0.0669	+5	2 1 2
				0.0672	+2	1 0 6
9	2	16.27	0.0785	0.0794	-9	1 1 6
10	5	18.21	0.0977	0.0973	+3	2 2 0
				0.0979	-3	0 0 8
11	3	18.81	0.1040	0.1037	+2	2 0 6
				0.1034	+5	2 2 2
12	6	20.46	0.1222	0.1216	+6	3 1 0
				0.1218	+4	2 2 4
				0.1222	-0	1 1 8
13	3	21.03	0.1288	0.1277	+10	3 1 2
14	1	22.40	0.1452	0.1461	-9	3 1 4
15	4	26.30	0.1963	0.1961	+2	4 0 1
				0.1964	-1	3 2 5
				0.1966	-3	3 1 7
16	2	28.03	0.2208	0.2205	+4	3 3 1
				0.2212	-4	2 2 9
				0.2203	+5	0 012
				0.2205	+3	4 1 3
17	4	29.50	0.2425	0.2433	-8	4 2 0
18	4	29.99	0.2498	0.2497	+2	4 0 6
				0.2494	+5	4 2 2

$$\sin^2\Theta = 0{,}01216\ (h^2+k^2) + 0{,}00153 \cdot l^2$$

$a = 6{,}99 \pm 0{,}02$ Å $V = 963{,}0$ Å^3

$c = 19{,}71 \pm 0{,}10$ Å $\varrho = 3{,}15$ g/cm^3

$c/a = 2{,}820$ $Z = 2$

Tabelle 26 Auswertung der Pulveraufnahme von Calciumuranylphosphat-6-Hydrat $Ca(UO_2PO_4)_2.6H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	5.14	0.0080	0.0082	-2	0 0 1
2	7	8.13	0.0200	0.0203	-3	1 0 1
3	8	8.90	0.0239	0.0241	-2	1 1 0
4	6	10.30	0.0320	0.0323	-4	1 1 1
				0.0329	-9	0 0 2
5	9	12.23	0.0449	0.0450	-1	1 0 2
6	10	12.68	0.0482	0.0482	-1	2 0 0
7	8	13.72	0.0563	0.0565	-2	2 0 1
				0.0570	-8	1 1 2
8	6	15.18	0.0686	0.0685	+0	2 1 1
9	2	16.47	0.0804	0.0811	-8	2 0 2
10	3	17.08	0.0863	0.0861	+2	1 0 3
11	4D	18.03	0.0958	0.0965	-7	2 2 0
12	4	18.90	0.1049	0.1047	+2	2 2 1
13	1	19.99	0.1169	0.1168	+1	3 0 1
14	5	20.35	0.1209	0.1206	+3	3 1 0
15	3	20.98	0.1282	0.1288	-6	3 1 1
16	3	21.55	0.1349	0.1343	+6	2 1 3
17	5	22.20	0.1428	0.1437	-9	1 0 4
18	2	23.27	0.1561	0.1557	+3	1 1 4
19	2	24.03	0.1658	0.1650	+8	3 2 1
20	3	25.31	0.1828	0.1826	+2	3 0 3
21	5	26.01	0.1923	0.1929	-6	4 0 0
22	2	26.71	0.2020	0.2012	+8	4 0 1
23	1	27.72	0.2164	0.2171	-7	3 3 0
24	3	28.76	0.2315	0.2308	+7	3 2 3
25	4	29.45	0.2417	0.2412	+5	4 2 0

$$\sin^2\Theta = 0{,}01206\ (h^2+k^2) + 0{,}00822\ .\ l^2$$

$a = 7{,}02 \pm 0{,}02$ Å $V = 418{,}9$ Å^3

$c = 8{,}50 \pm 0{,}06$ Å $\varrho = 3{,}48$ g/cm^3

$c/a = 1{,}211$ $Z = 1$

Tabelle 27 Auswertung der Pulveraufnahme von Calciumneptunylphosphat-6-Hydrat $Ca(NpO_2PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	5.28	0.0085	0.0084	+1	0 0 1
2	8	8.19	0.0203	0.0206	-3	1 0 1
3	6	8.84	0.0236	0.0244	-8	1 1 0
4	7	10.33	0.0322	0.0328	-6	1 1 1
5	9	12.34	0.0457	0.0456	+0	1 0 2
6	10	12.77	0.0489	0.0488	+1	2 0 0
7	9	13.85	0.0573	0.0578	-5	1 1 2
				0.0572	+1	2 0 1
8	7	15.28	0.0694	0.0694	+1	2 1 1
9	4	17.24	0.0878	0.0875	+4	1 0 3
10	4	17.90	0.0945	0.0944	+0	2 1 2
11	4	18.38	0.0994	0.0997	-2	1 1 3
12	4	19.06	0.1066	0.1059	+7	2 2 1
13	2	20.12	0.1183	0.1181	+2	3 0 1
14	5	20.59	0.1237	0.1241	-4	2 0 3
15	5	21.27	0.1316	0.1310	+6	2 2 2
16	5	21.72	0.1369	0.1363	+7	2 1 3
17	5	22.28	0.1437	0.1432	+5	3 0 2
18	3	23.43	0.1581	0.1582	-1	1 1 4
19	3	24.13	0.1671	0.1669	+2	3 2 1
20	2	25.48	0.1851	0.1850	+0	3 0 3
21	4	26.16	0.1944	0.1952	-8	4 0 0
22	2	26.81	0.2034	0.2035	-1	4 0 1
23	4	27.88	0.2187	0.2196	-9	3 3 0
24	3	28.87	0.2331	0.2338	-7	3 2 3
25	4	29.61	0.2411	0.2436	+5	3 0 4
				0.2440	+2	4 2 0

$$\sin^2\theta = 0{,}01220\ (h^2+k^2) + 0{,}00836 \cdot l^2$$

$a = 6{,}98 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 410{,}7$ Å^3

$c = 8{,}43 \pm 0{,}05$ Å $\quad \varrho = 3{,}54$ g/cm^3

$c/a = 1{,}208 \quad Z = 1$

Tabelle 28 Auswertung der Pulveraufnahme von Calciumuranylphosphat-11-Hydrat $Ca(UO_2PO_4)_2 \cdot 11H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	6	4.45	0.0060	0.0055	+5	0 0 2
2	5D	6.61	0.0132	0.0136	-3	1 0 1
3	9	8.88	0.0238	0.0244	-6	1 1 0
				0.0247	-8	1 0 3
4	7	9.97	0.0300	0.0299	+0	1 1 2
5	10	12.35	0.0457	0.0466	-8	1 1 4
6	8	13.36	0.0534	0.0543	-9	2 0 2
7	5	15.44	0.0709	0.0710	-1	2 0 4
8	3	16.35	0.0792	0.0801	-8	1 0 7
9	3	17.78	0.0932	0.0923	+10	1 1 7
10	4	18.45	0.1002	0.1009	-7	1 0 8
11	5	20.17	0.1189	0.1198	-9	2 2 4
12	5	20.85	0.1267	0.1275	-8	3 1 2
13	5	22.24	0.1432	0.1441	-9	3 1 4
14	2	23.72	0.1618	0.1610	+8	2 0 9
15	2	24.12	0.1670	0.1677	-7	0 0 11
16	2	24.68	0.1743	0.1732	+11	2 1 9
17	4	25.77	0.1890	0.1899	-9	3 1 7
18	3	26.27	0.1959	0.1952	+7	4 0 0
19	3	27.98	0.2201	0.2196	+5	3 3 0
				0.2198	+3	4 1 3
20	4	29.13	0.2370	0.2361	+8	2 2 10
21	3	29.63	0.2444	0.2440	+5	4 2 0
				0.2450	-6	4 0 6

$$\sin^2\Theta = 0{,}01220\ (h^2+k^2) + 0{,}00138\ .\ l^2$$

$a = 6{,}98 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 1009{,}0$ Å^3

$c = 20{,}71 \pm 0{,}16$ Å $\quad \varrho = 3{,}19$ g/cm^3

$c/a = 2{,}967 \quad Z = 2$

Tabelle 29 Auswertung der Pulveraufnahme von Strontiumuranylphosphat-6-Hydrat $Sr(UO_2PO_4)_2.6H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	5.18	0.0082	0.0082	-0	0 0 1
2	7	8.15	0.0201	0.0203	-2	1 0 1
3	5	8.83	0.0236	0.0243	-8	1 1 0
4	7	10.35	0.0323	0.0325	-2	1 1 1
				0.0327	-4	0 0 2
5	10	12.21	0.0447	0.0448	-1	1 0 2
6	9	12.67	0.0481	0.0487	-5	2 0 0
7	8	13.74	0.0564	0.0568	-4	2 0 1
				0.0570	-6	1 1 2
8	7	15.24	0.0691	0.0690	+1	2 1 1
9	4	17.10	0.0865	0.0857	+8	1 0 3
10	3	17.83	0.0938	0.0935	+3	2 1 2
11	3	18.29	0.0985	0.0978	+6	1 1 3
12	4	18.99	0.1059	0.1055	+4	2 2 1
13	5	20.47	0.1223	0.1216	+7	3 1 0
				0.1222	+1	2 0 3
14	3	21.14	0.1301	0.1298	+3	3 1 1
				0.1300	+1	2 2 2
				0.1307	-6	0 0 4
15	4	21.57	0.1352	0.1343	+8	2 1 3
16	5	22.19	0.1426	0.1428	-2	1 0 4
				0.1421	+5	3 0 2
17	3	23.35	0.1571	0.1581	-10	3 2 0
18	3	24.12	0.1670	0.1663	+7	3 2 1
19	2	25.29	0.1825	0.1830	-5	3 0 3
20	4	26.11	0.1937	0.1946	-9	4 0 0
21	1	26.82	0.2036	0.2028	+8	4 0 1
				0.2042	-6	0 0 5
22	2	27.90	0.2190	0.2189	+0	3 3 0
23	4	28.73	0.2310	0.2316	-6	3 2 3
24	3	29.50	0.2425	0.2433	-8	4 2 0

$$\sin^2\Theta = 0{,}01216\ (h^2+k^2) + 0{,}00817\ .\ l^2$$

$a = 6{,}99 \pm 0{,}03$ Å $V = 416{,}8$ Å^3

$c = 8{,}53 \pm 0{,}06$ Å $\varrho = 3{,}69$ g/cm^3

$c/a = 1{,}220$ $Z = 1$

Tabelle 30 Auswertung der Pulveraufnahme von Strontiumneptunylphosphat-6-Hydrat $Sr(NpO_2PO_4)_2.6H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	5.27	0.0084	0.0082	+2	0 0 1
2	8	8.11	0.0199	0.0204	-5	1 0 1
3	6	8.94	0.0241	0.0244	-2	1 1 0
4	8	10.32	0.0321	0.0326	-5	1 1 1
				0.0327	-7	0 0 2
5	10	12.12	0.0441	0.0449	-9	1 0 2
6	9	12.77	0.0489	0.0488	+1	2 0 0
7	9	13.80	0.0569	0.0570	-1	2 0 1
				0.0571	-2	1 1 2
8	7	15.23	0.0690	0.0692	-2	2 1 1
9	3	17.03	0.0858	0.0859	-1	1 0 3
10	3	17.84	0.0939	0.0937	+1	2 1 2
11	3	18.30	0.0986	0.0981	+5	1 1 3
12	4	19.08	0.1069	0.1058	+11	2 2 1
13	4	20.51	0.1228	0.1225	+3	2 0 3
14	5	21.12	0.1298	0.1302	-3	3 1 1
				0.1303	-5	2 2 2
15	2	21.57	0.1352	0.1347	+5	2 1 3
16	5	22.25	0.1434	0.1432	+2	1 0 4
17	2	23.15	0.1546	0.1554	-8	1 1 4
				0.1547	-2	3 1 2
18	3	24.11	0.1669	0.1668	+1	3 2 1
19	3D	25.34	0.1832	0.1835	-3	3 0 3
20	5	26.00	0.1922	0.1920	+2	2 1 4
21	3	26.77	0.2029	0.2034	-5	4 0 1
22	2	27.90	0.2190	0.2196	-6	3 3 0
23	4	28.63	0.2296	0.2291	+5	1 1 5
24	3	29.57	0.2435	0.2440	-4	4 2 0

$$\sin^2\Theta = 0{,}01220\ (h^2+k^2) + 0{,}00819\ .\ l^2$$

$a = 6{,}98 \pm 0{,}02$ Å $V = 415{,}1$ Å^3

$c = 8{,}52 \pm 0{,}05$ Å $\varrho = 3{,}69$ g/cm^3

$c/a = 1{,}221$ $Z = 1$

Tabelle 31 Auswertung der Pulveraufnahme von Strontiumuranylphosphat-8-Hydrat $Sr(UO_2PO_4)_2.8H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.59	0.0064	0.0067	-3	0 0 2
2	5D	6.71	0.0137	0.0138	-2	1 0 1
3	7	9.37	0.0265	0.0273	-8	1 0 3
				0.0269	-4	0 0 4
				0.0259	+6	1 1 1
4	4	11.47	0.0395	0.0391	+5	1 0 4
				0.0394	+1	1 1 3
5	10	12.75	0.0487	0.0485	+2	2 0 0
6	9	13.64	0.0556	0.0552	+4	2 0 2
7	3	15.55	0.0719	0.0727	-9	1 0 6
8	3	18.06	0.0961	0.0970	-9	2 2 0
9	2	18.77	0.1035	0.1027	+8	2 1 5
				0.1038	-2	2 2 2
10	3	19.49	0.1113	0.1108	+5	3 0 1
				0.1122	-9	2 2 3
11	8D	20.60	0.1238	0.1243	-5	3 0 3
				0.1240	-2	2 2 4
12	3	21.57	0.1352	0.1361	-9	3 0 4
13	3	22.27	0.1436	0.1431	+5	2 1 7
14	5	23.61	0.1604	0.1606	-2	1 1 9
15	5	24.40	0.1706	0.1698	+9	3 0 6
16	3D	26.11	0.1937	0.1941	-4	4 0 0
17	4	27.99	0.2203	0.2200	+3	3 3 1
18	3	29.51	0.2426	0.2426	+1	4 2 0

$\sin^2\Theta = 0{,}01213\ (h^2+k^2) + 0{,}00168\ .\ l^2$

$a = 7{,}00 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 920{,}7$ Å^3

$c = 18{,}79 \pm 0{,}10$ Å $\quad \varrho = 3{,}47$ g/cm^3

$c/a = 2{,}684 \quad Z = 2$

Tabelle 32 Auswertung der Pulveraufnahme von Bariumuranylphosphat-6-Hydrat $Ba(UO_2PO_4)_2.6H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	5.23	0.0083	0.0082	+1	0 0 2
2	2	6.80	0.0140	0.0143	-3	1 0 1
3	6	8.20	0.0203	0.0205	-2	1 0 2
4	5	8.99	0.0244	0.0245	-1	1 1 0
5	6	10.36	0.0323	0.0329	-6	0 0 4
				0.0328	-4	1 1 2
6	10	12.35	0.0457	0.0452	+5	1 0 4
7	6	12.79	0.0490	0.0491	-1	2 0 0
8	9	13.88	0.0575	0.0573	+2	2 0 2
				0.0575	+1	1 1 4
9	6	15.19	0.0687	0.0696	-9	2 1 2
10	5	17.17	0.0871	0.0864	+8	1 0 6
11	3	17.81	0.0935	0.0943	-7	2 1 4
12	3	18.33	0.0989	0.0987	+2	1 1 6
				0.0981	+8	2 2 0
13	4	19.09	0.1070	0.1064	+6	2 2 2
14	4	20.61	0.1239	0.1232	+7	2 0 6
15	4	21.18	0.1305	0.1309	-4	3 1 2
				0.1311	-6	2 2 4
16	4	21.65	0.1361	0.1355	+7	2 1 6
17	4	22.32	0.1442	0.1440	+2	1 0 8
				0.1434	+9	3 0 4
18	3	23.34	0.1570	0.1563	+7	1 1 8
19	1	25.18	0.1810	0.1808	+2	2 0 8
20	1	26.29	0.1962	0.1968	-6	3 1 6
				0.1963	-1	4 0 0
21	1	27.61	0.2148	0.2148	-0	4 0 3
22	4	28.85	0.2328	0.2336	-8	3 2 6
23	4	29.90	0.2485	0.2478	+7	4 0 5
				0.2491	-6	0 011

$$\sin^2\theta = 0{,}01227\ (h^2+k^2) + 0{,}00206\ .\ l^2$$

$a = 6{,}96 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 823{,}0$ Å^3

$c = 16{,}99 \pm 0{,}07$ Å $\quad \varrho = 3{,}94$ g/cm^3

$c/a = 2{,}441 \quad Z = 2$

Tabelle 33 Auswertung der Pulveraufnahme von Bariumneptunylphosphat-6-Hydrat $Ba(NpO_2PO_4)_2.6H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	5.18	0.0082	0.0079	+2	0 0 2
2	7	8.06	0.0197	0.0201	-5	1 0 2
3	6	8.96	0.0243	0.0244	-1	1 1 0
4	8	10.26	0.0317	0.0317	-0	0 0 4
				0.0323	-6	1 1 2
5	10	12.12	0.0441	0.0439	+1	1 0 4
6	8	12.69	0.0483	0.0488	-5	2 0 0
7	9	13.72	0.0563	0.0567	-5	2 0 2
				0.0561	+1	1 1 4
8	7	15.14	0.0682	0.0689	-7	2 1 2
9	2D	16.82	0.0837	0.0836	+1	1 0 6
10	2	17.65	0.0919	0.0927	-8	2 1 4
11	2	18.20	0.0975	0.0984	-8	2 0 5
				0.0976	-0	2 2 0
				0.0972	+4	0 0 7
12	5	19.03	0.1063	0.1055	+8	2 2 2
13	4	20.46	0.1222	0.1220	+2	3 1 0
				0.1216	+6	1 1 7
14	5	21.18	0.1305	0.1299	+6	3 1 2
15	5	22.06	0.1411	0.1415	-5	3 0 4
16	2	22.83	0.1505	0.1513	-8	1 1 8
17	3	24.04	0.1659	0.1665	-6	3 2 2
18	1	24.73	0.1750	0.1757	-7	2 0 8
19	1	25.25	0.1820	0.1812	+8	3 0 6
20	4	25.87	0.1904	0.1903	+1	3 2 4
21	1	26.27	0.1959	0.1952	+7	4 0 0
22	2	26.84	0.2038	0.2031	+7	4 0 2
23	1	27.43	0.2122	0.2130	-8	4 0 3
24	3	28.00	0.2204	0.2196	+8	3 3 0
25	2	28.70	0.2306	0.2300	+6	3 2 6
26	2	29.36	0.2404	0.2400	+4	0 011

$\sin^2\theta = 0{,}01220\ (h^2+k^2) + 0{,}00198\ .\ l^2$

$a = 6{,}98 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 843{,}4$ Å^3

$c = 17{,}31 \pm 0{,}08$ Å $\quad \varrho = 3{,}83$ g/cm^3

$c/a = 2{,}480 \quad Z = 2$

Tabelle 34 Auswertung der Pulveraufnahme von Bariumuranylphosphat-8-Hydrat $Ba(UO_2PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	5.07	0.0078	0.0077	+1	0 0 2
2	3D	6.75	0.0138	0.0140	-1	1 0 1
3	7	8.10	0.0199	0.0197	+1	1 0 2
4	6	8.97	0.0243	0.0241	+3	1 1 0
5	8	10.22	0.0315	0.0308	+7	0 0 4
				0.0318	-3	1 1 2
6	10	11.97	0.0430	0.0428	+2	1 0 4
7	8	12.63	0.0478	0.0481	-3	2 0 0
				0.0481	-3	0 0 5
8	4	12.88	0.0497	0.0500	-3	2 0 1
9	9	13.76	0.0566	0.0558	+8	2 0 2
10	5	15.23	0.0690	0.0693	-3	0 0 6
11	3	16.25	0.0783	0.0789	-6	2 0 4
				0.0775	+9	2 1 3
12	6	16.55	0.0811	0.0813	-2	1 0 6
13	4	17.59	0.0913	0.0909	+4	2 1 4
14	4	18.23	0.0979	0.0981	-3	2 2 1
15	4	18.79	0.1037	0.1039	-2	2 2 2
16	6	20.46	0.1222	0.1222	+0	3 1 1
17	6	21.04	0.1289	0.1280	+9	3 1 2
				0.1294	-5	2 1 6
18	4	21.53	0.1347	0.1352	-6	1 0 8
19	4	21.97	0.1400	0.1390	+9	3 0 4
20	4	22.52	0.1467	0.1473	-6	1 1 8
21	2D	23.34	0.1570	0.1564	+6	3 0 5
22	1	24.07	0.1663	0.1655	+8	2 2 6
23	3	24.92	0.1775	0.1775	+0	3 0 6
24	3	25.86	0.1902	0.1905	-3	2 2 7
				0.1896	+7	3 1 6
25	2	26.50	0.1991	0.2001	-10	4 0 2
26	2	27.03	0.2065	0.2064	+2	4 1 1
27	5	27.73	0.2165	0.2165	+1	3 3 0
				0.2161	+4	2 1 9

$$\sin^2\Theta = 0{,}01202\ (h^2+k^2) + 0{,}00192 \cdot l^2$$

$a = 7{,}03 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 868{,}3$ Å^3

$c = 17{,}57 \pm 0{,}07$ Å $\quad \varrho = 3{,}87$ g/cm^3

$c/a = 2{,}499 \quad Z = 2$

Tabelle 35 Auswertung der Pulveraufnahme von Hydrogenuranylarsenat-4-Hydrat $HUO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	5.15	0.0081	0.0077	+3	0 0 1
2	7	8.09	0.0198	0.0194	+4	1 0 1
3	5	8.92	0.0240	0.0234	+6	1 1 0
4	6	10.20	0.0314	0.0312	+2	1 1 1
				0.0309	+5	0 0 2
5	10	11.97	0.0430	0.0426	+4	1 0 2
6	8	12.57	0.0474	0.0469	+5	2 0 0
7	9	13.50	0.0545	0.0544	+1	1 1 2
				0.0546	-1	2 0 1
8	7	14.96	0.0666	0.0663	+3	2 1 1
9	2	16.14	0.0773	0.0778	-5	2 0 2
10	5	16.60	0.0816	0.0813	+4	1 0 3
11	4	17.45	0.0899	0.0895	+4	2 1 2
12	6	17.85	0.0940	0.0938	+2	2 2 0
13	6	18.62	0.1019	0.1015	+4	2 2 1
14	2	19.65	0.1131	0.1132	-2	3 0 1
15	3	20.07	0.1178	0.1172	+5	3 1 0
16	5	20.65	0.1244	0.1250	-6	3 1 1
				0.1247	-3	2 2 2
				0.1236	+7	0 0 4
17	4	20.98	0.1282	0.1282	+0	2 1 3
18	4	21.58	0.1353	0.1354	-1	1 0 4
19	5	22.51	0.1466	0.1471	-5	1 1 4
20	4	23.59	0.1601	0.1601	+0	3 2 1
21	1	24.32	0.1696	0.1705	-9	2 0 4
22	1	24.71	0.1747	0.1750	-3	3 0 3
23	5	25.28	0.1824	0.1822	+1	2 1 4
				0.1833	-9	3 2 2
24	5	25.66	0.1875	0.1868	+7	3 1 3
				0.1876	-1	4 0 0
25	4	26.09	0.1934	0.1932	+2	0 0 5
26	1	26.94	0.2053	0.2049	+4	1 0 5
27	1	27.32	0.2106	0.2110	-4	3 3 0
28	6	27.67	0.2156	0.2166	-10	1 1 5
29	3	28.07	0.2214	0.2219	-5	3 2 3
30	4	28.55	0.2284	0.2291	-7	3 0 4
31	4	28.99	0.2349	0.2345	+4	4 2 0
32	8	29.37	0.2405	0.2401	+5	2 0 5
				0.2409	-3	3 1 4

$\sin^2\Theta = 0{,}01172\ (h^2+k^2) + 0{,}00773 \cdot l^2$

$a = 7{,}12 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 444{,}6$ Å^3

$c = 8{,}77 \pm 0{,}05$ Å $\quad \varrho = 3{,}60$ g/cm^3

$c/a = 1{,}232 \quad Z = 2$

Tabelle 36 Auswertung der Pulveraufnahme von Hydrogenneptunylarsenat-4-Hydrat $HNpO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	4.81	0.0070	0.0076	-5	0 0 1
2	8	7.87	0.0187	0.0192	-4	1 0 1
3	6	8.70	0.0229	0.0232	-4	1 1 0
4	6	9.98	0.0300	0.0302	-2	0 0 2
				0.0308	-8	1 1 1
5	9	11.73	0.0413	0.0418	-5	1 0 2
6	9	12.39	0.0460	0.0465	-5	2 0 0
7	10	13.37	0.0535	0.0541	-6	2 0 1
				0.0535	+0	1 1 2
8	7	14.85	0.0657	0.0657	+0	2 1 1
9	4D	16.15	0.0774	0.0767	+7	2 0 2
10	5	17.20	0.0874	0.0883	-9	2 1 2
11	5	17.76	0.0930	0.0930	+0	2 2 0
12	6	18.47	0.1004	0.1006	-2	2 2 1
13	3	19.57	0.1122	0.1122	+0	3 0 1
14	3	19.98	0.1167	0.1162	+5	3 1 0
15	5	20.68	0.1247	0.1238	+9	3 1 1
16	4	21.50	0.1343	0.1348	-5	3 0 2
17	3	22.26	0.1435	0.1441	-6	1 1 4
18	2	23.49	0.1589	0.1587	+2	3 2 1
19	1	24.60	0.1733	0.1726	+7	3 0 3
20	4	25.20	0.1813	0.1813	-1	3 2 2
21	4	25.61	0.1868	0.1860	+8	4 0 0
22	3	26.10	0.1935	0.1935	-0	4 0 1
23	3	27.46	0.2126	0.2121	+5	1 1 5
24	3	27.96	0.2198	0.2191	+7	3 2 3
25	2	28.51	0.2278	0.2278	-0	4 1 2
26	5	28.82	0.2324	0.2325	-1	4 2 0
27	5	29.30	0.2395	0.2395	+0	3 3 2
				0.2400	-6	4 2 1

$$\sin^2\Theta = 0{,}01162\ (h^2+k^2) + 0{,}00755 \cdot l^2$$

$a = 7{,}15 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 453{,}5$ Å^3

$c = 8{,}87 \pm 0{,}06$ Å $\quad \varrho = 3{,}52$ g/cm^3

$c/a = 1{,}240 \quad Z = 2$

Tabelle 37 Auswertung der Pulveraufnahme von Ammoniumuranylarsenat-3-Hydrat $NH_4UO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.93	0.0074	0.0072	+1	0 0 1
2	6	7.86	0.0187	0.0188	-1	1 0 1
3	4	8.71	0.0229	0.0231	-2	1 1 0
4	5	9.82	0.0291	0.0290	+1	0 0 2
5	10	11.62	0.0406	0.0405	+0	1 0 2
6	7	12.42	0.0463	0.0462	+0	2 0 0
7	8	13.40	0.0537	0.0535	+2	2 0 1
8	6	14.77	0.0650	0.0652	-2	0 0 3
				0.0650	-0	2 1 1
9	7	16.06	0.0765	0.0767	-2	1 0 3
10	4	17.16	0.0870	0.0868	+3	2 1 2
11	4	17.66	0.0920	0.0925	-5	2 2 0
12	6	18.41	0.0997	0.0997	+0	2 2 1
13	2	19.51	0.1115	0.1113	+3	3 0 1
				0.1114	+1	2 0 3
14	5	19.86	0.1154	0.1156	-2	3 1 0
				0.1158	-4	0 0 4
15	5	20.49	0.1225	0.1228	-3	3 1 1
				0.1230	-4	2 1 3
16	3	20.94	0.1277	0.1274	+3	1 0 4
17	3	21.38	0.1329	0.1330	-1	3 0 2
18	5	21.88	0.1389	0.1390	-1	1 1 4
19	2	23.38	0.1575	0.1576	-2	2 2 3
				0.1575	-1	3 2 1
20	1	23.74	0.1621	0.1621	-0	2 0 4
21	2	24.29	0.1692	0.1692	+0	3 0 3
22	1	24.65	0.1739	0.1736	+3	2 1 4
23	5	25.13	0.1803	0.1808	-4	3 1 3
				0.1810	-7	0 0 5
24	1	25.49	0.1852	0.1850	+2	4 0 0
25	3	26.05	0.1929	0.1926	+3	1 0 5
				0.1922	+7	4 0 1
26	7	26.86	0.2041	0.2041	+0	1 1 5
				0.2038	+4	4 1 1
27	4	27.60	0.2146	0.2153	-7	3 3 1
				0.2139	+7	4 0 2
28	3	28.37	0.2258	0.2255	+3	4 1 2
29	6	28.75	0.2313	0.2314	-1	3 1 4
				0.2312	+1	4 2 0
30	4	29.20	0.2380	0.2384	-4	4 2 1

$\sin^2\theta = 0{,}01156(h^2+k^2) + 0{,}00724 \cdot l^2$

$a = 7{,}17 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 465{,}8$ Å^3

$c = 9{,}06 \pm 0{,}04$ Å $\quad \varrho = 3{,}43$ g/cm^3

$c/a = 1{,}264 \quad Z = 2$

Tabelle 38 Auswertung der Pulveraufnahme von Ammoniumneptunylarsenat-3-Hydrat $NH_4NpO_2AsO_4.3H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.77	0.0069	0.0072	-3	0 0 1
2	7	7.73	0.0181	0.0188	-7	1 0 1
3	6	8.66	0.0227	0.0231	-4	1 1 0
4	5D	9.86	0.0293	0.0290	+4	0 0 2
5	10	11.51	0.0398	0.0405	-7	1 0 2
6	9	12.33	0.0456	0.0461	-5	2 0 0
7	10	13.31	0.0530	0.0534	-4	2 0 1
8	1	14.04	0.0589	-	-	N.I.
9	6	14.74	0.0647	0.0649	-1	2 1 1
				0.0652	-4	0 0 3
10	6	15.85	0.0746	0.0751	-5	2 0 2
11	5	17.03	0.0858	0.0866	-8	2 1 2
12	4	17.73	0.0927	0.0922	+5	2 2 0
13	6	18.39	0.0995	0.0995	+1	2 2 1
14	4	19.40	0.1103	0.1110	-7	3 0 1
15	4	19.92	0.1161	0.1158	+2	0 0 4
				0.1153	+8	3 1 0
16	6	20.37	0.1212	0.1212	-0	2 2 2
17	5	21.30	0.1319	0.1327	-8	3 0 2
18	4	21.81	0.1380	0.1389	-9	1 1 4
19	2	23.44	0.1582	0.1574	+8	2 2 3
20	2	24.30	0.1693	0.1689	+4	3 0 3
21	5	24.98	0.1783	0.1788	-5	3 2 2
22	3	25.45	0.1847	0.1844	+2	4 0 0
23	4	26.03	0.1926	0.1925	+0	1 0 5
				0.1917	+9	4 0 1
24	4	26.73	0.2023	0.2032	-9	4 1 1
25	4	27.56	0.2141	0.2147	-7	3 3 1
				0.2134	+7	4 0 2
26	4	28.34	0.2253	0.2249	+4	4 1 2
27	6	28.69	0.2305	0.2306	-1	4 2 0
				0.2311	-7	3 1 4
28	5	29.30	0.2395	0.2386	+8	2 1 5

$$\sin^2\theta = 0{,}01153\ (h^2+k^2) + 0{,}00724\ .\ l^2$$

$a = 7{,}18 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 467{,}1$ Å^3

$c = 9{,}06 \pm 0{,}08$ Å $\quad \varrho = 3{,}41$ g/cm^3

$c/a = 1{,}262 \quad Z = 2$

Tabelle 39 Auswertung der Pulveraufnahme von Lithiumuranylarsenat-4-Hydrat $LiUO_2AsO_4.4H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.74	0.0068	0.0070	-2	0 0 1
2	7	7.79	0.0184	0.0187	-3	1 0 1
3	5	8.70	0.0229	0.0234	-5	1 1 0
4	3	9.50	0.0272	0.0280	-8	0 0 2
5	4	10.01	0.0302	0.0304	-2	1 1 1
6	10	11.40	0.0391	0.0397	-6	1 0 2
7	9	12.44	0.0464	0.0468	-4	2 0 0
8	9	13.34	0.0532	0.0538	-5	2 0 1
9	6	14.79	0.0652	0.0655	-3	2 1 1
10	6	15.86	0.0747	0.0748	-1	2 0 2
				0.0747	-1	1 0 3
11	5	17.07	0.0862	0.0865	-3	2 1 2
				0.0864	-3	1 1 3
12	4	17.79	0.0934	0.0935	-1	2 2 0
13	5	18.50	0.1007	0.1005	+2	2 2 1
14	2	19.56	0.1121	0.1122	-1	3 0 1
				0.1121	-0	0 0 4
15	2	20.01	0.1171	0.1169	+2	3 1 0
16	4	20.42	0.1217	0.1215	+2	2 2 2
				0.1215	+2	2 1 3
17	4	21.46	0.1338	0.1332	+6	3 0 2
18	3	23.48	0.1587	0.1590	-2	3 2 1
				0.1589	-1	2 0 4
19	2	24.27	0.1689	0.1683	+7	3 0 3
20	5	25.16	0.1807	0.1800	+7	3 2 2
				0.1800	+8	3 1 3
21	3	25.63	0.1871	0.1870	+1	4 0 0
				0.1868	+3	1 0 5
22	4	26.13	0.1940	0.1940	-1	4 0 1
23	4	26.43	0.1981	0.1987	-6	4 1 0
				0.1985	-4	1 1 5
24	1	27.02	0.2064	0.2056	+8	2 2 4
25	3	27.72	0.2164	0.2173	-9	3 0 4
26	5	28.56	0.2286	0.2290	-4	3 1 4
27	3	28.96	0.2344	0.2336	+8	2 1 5
				0.2338	+6	4 2 0
28	4	29.39	0.2408	0.2408	+0	4 2 1

$$\sin^2\Theta = 0{,}01169\ (h^2+k^2) + 0{,}00701\ .\ l^2$$

$a = 7{,}13 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 468{,}2$ Å^3

$c = 9{,}21 \pm 0{,}06$ Å $\quad \varrho = 3{,}46$ g/cm^3

$c/a = 1{,}292 \quad Z = 2$

Tabelle 40 Auswertung der Pulveraufnahme von Lithiumneptunylarsenat-4-Hydrat $LiNpO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	4.72	0.0068	0.0071	-4	0 0 1
2	7	7.83	0.0186	0.0191	-5	1 0 1
3	5	8.83	0.0236	0.0238	-3	1 1 0
4	3	9.59	0.0278	0.0286	-8	0 0 2
5	5	10.09	0.0307	0.0310	-3	1 1 1
6	10	11.50	0.0397	0.0405	-8	1 0 2
7	9	12.55	0.0472	0.0477	-5	2 0 0
8	9	13.46	0.0542	0.0548	-7	2 0 1
9	6	14.92	0.0663	0.0668	-5	2 1 1
10	6	15.97	0.0757	0.0763	-6	2 0 2
				0.0762	-5	1 0 3
11	6	17.23	0.0877	0.0882	-5	2 1 2
				0.0882	-4	1 1 3
12	5	17.93	0.0948	0.0954	-6	2 2 0
13	6	18.68	0.1026	0.1025	+0	2 2 1
14	2	19.74	0.1141	0.1143	-2	0 0 4
				0.1145	-4	3 0 1
15	2	20.21	0.1193	0.1192	+1	3 1 0
16	4D	20.59	0.1237	0.1240	-3	2 2 2
				0.1239	-2	2 1 3
17	6	21.81	0.1380	0.1382	-1	1 1 4
18	3	23.76	0.1623	0.1621	+2	3 2 1
				0.1620	+3	2 0 4
19	2	24.46	0.1714	0.1716	-2	3 0 3
20	5	25.32	0.1829	0.1836	-7	3 2 2
				0.1835	-6	3 1 3
21	3	25.92	0.1911	0.1908	+3	4 0 0
				0.1905	+5	1 0 5
22	5	26.49	0.1989	0.1979	+10	4 0 1
23	1	27.25	0.2096	0.2098	-2	4 1 1
				0.2097	-1	2 2 4
24	4D	27.90	0.2190	0.2193	-4	4 0 2
				0.2193	-4	3 2 3
25	6	28.78	0.2318	0.2313	+5	4 1 2
26	4	29.26	0.2389	0.2382	+7	2 1 5
				0.2385	+4	4 2 0
27	4	29.75	0.2462	0.2456	+6	4 2 1

$\sin^2\theta = 0{,}01192\ (h^2+k^2) + 0{,}00714 \cdot l^2$

$a = 7{,}06 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 454{,}6$ Å^3

$c = 9{,}12 \pm 0{,}06$ Å $\quad \varrho = 3{,}56$ g/cm^3

$c/a = 1{,}292 \quad Z = 2$

Tabelle 41 Auswertung der Pulveraufnahme von Natriumuranylarsenat-3,5-Hydrat $NaUO_2AsO_4 \cdot 3{,}5H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	5.10	0.0079	0.0078	+1	0 0 1
2	7	7.97	0.0192	0.0194	-2	1 0 1
3	5	8.68	0.0228	0.0232	-5	1 1 0
4	6	10.23	0.0315	0.0312	+3	0 0 2
				0.0310	+5	1 1 1
5	10	11.95	0.0429	0.0428	+1	1 0 2
6	8	12.44	0.0464	0.0465	-1	2 0 0
7	9	13.43	0.0539	0.0543	-4	2 0 1
				0.0544	-5	1 1 2
8	6	14.83	0.0655	0.0659	-4	2 1 1
9	1	16.26	0.0784	0.0777	+7	2 0 2
10	6	16.71	0.0827	0.0818	+9	1 0 3
11	5	17.43	0.0897	0.0893	+4	2 1 2
12	5	17.81	0.0935	0.0930	+6	2 2 0
				0.0934	+1	1 1 3
13	6	18.45	0.1002	0.1008	-6	2 2 1
14	3	19.59	0.1124	0.1124	-0	3 0 1
15	3	19.91	0.1160	0.1162	-3	3 1 0
				0.1167	-7	2 0 3
16	4	20.65	0.1244	0.1240	+3	3 1 1
				0.1248	-4	0 0 4
				0.1242	+2	2 2 2
17	4	21.06	0.1291	0.1283	+8	2 1 3
18	5	21.66	0.1362	0.1358	+4	3 0 2
				0.1364	-2	1 0 4
19	6	22.82	0.1504	0.1511	-7	3 2 0
20	4	23.45	0.1584	0.1589	-6	3 2 1
21	3	24.72	0.1749	0.1748	+1	3 0 3
22	6	25.24	0.1818	0.1823	-5	3 2 2
23	6	25.57	0.1863	0.1860	+3	4 0 0
				0.1864	-1	3 1 3
24	4	26.08	0.1933	0.1938	-5	4 0 1
25	1	26.97	0.2057	0.2066	-9	1 0 5
				0.2054	+3	4 1 1
26	6	28.10	0.2218	0.2213	+5	3 2 3
27	4	28.68	0.2303	0.2294	+9	3 0 4
28	6	29.44	0.2416	0.2414	+1	2 0 5
				0.2410	+6	3 1 4

$\sin^2\Theta = 0{,}01162\ (h^2+k^2) + 0{,}00780 \cdot l^2$

$a = 7{,}15 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 446{,}3$ Å^3

$c = 8{,}73 \pm 0{,}05$ Å $\quad \varrho = 3{,}68$ g/cm^3

$c/a = 1{,}221 \quad Z = 2$

Tabelle 42 Auswertung der Pulveraufnahme von Natriumneptunylarsenat-3,5-Hydrat $NaNpO_2AsO_4.3,5H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.90	0.0073	0.0078	-5	0 0 1
2	7	7.90	0.0189	0.0196	-7	1 0 1
3	5	8.70	0.0229	0.0235	-6	1 1 0
4	5	10.08	0.0306	0.0313	-7	0 0 2
				0.0313	-7	1 1 1
5	8	11.85	0.0422	0.0431	-9	1 0 2
6	9	12.46	0.0465	0.0470	-5	2 0 0
7	9	13.49	0.0544	0.0548	-4	1 1 2
				0.0549	-4	2 0 1
8	6	14.94	0.0665	0.0666	-2	2 1 1
9	3	16.15	0.0774	0.0784	-10	2 0 2
10	3	16.66	0.0822	0.0823	-1	1 0 3
11	4	17.37	0.0891	0.0901	-10	2 1 2
12	5	17.86	0.0941	0.0940	+0	2 2 0
				0.0940	+0	1 1 3
13	5	18.58	0.1015	0.1019	-4	2 2 1
14	4	19.63	0.1129	0.1136	-8	3 0 1
15	4	20.12	0.1183	0.1176	+8	3 1 0
16	4D	20.80	0.1261	0.1254	+7	3 1 1
				0.1254	+7	2 2 2
17	5	21.72	0.1369	0.1371	-2	3 0 2
				0.1371	-1	1 0 4
18	4	22.63	0.1480	0.1488	-8	1 1 4
				0.1489	-8	3 1 2
19	3	23.66	0.1610	0.1607	+4	3 2 1
20	1	24.47	0.1716	0.1724	-8	2 0 4
21	2	24.83	0.1763	0.1763	+0	3 0 3
22	5	25.33	0.1830	0.1841	-11	2 1 4
23	5	25.73	0.1885	0.1881	+4	4 0 0
				0.1881	+4	3 1 3
24	3	26.28	0.1960	0.1959	+1	4 0 1
				0.1958	+2	0 0 5
25	2	27.14	0.2081	0.2077	+4	4 1 1
				0.2076	+5	1 0 5
26	3D	27.96	0.2198	0.2194	+4	4 0 2
				0.2194	+4	3 3 1
				0.2194	+4	2 2 4
				0.2194	+5	1 1 5
27	3	28.69	0.2305	0.2312	-7	4 1 2
				0.2311	-7	3 0 4
28	3	29.06	0.2359	0.2351	+8	4 2 0
29	5	29.54	0.2431	0.2429	+2	2 0 5
				0.2429	+2	3 1 4
				0.2430	+1	4 2 1
				0.2429	+1	3 3 2

zu Tabelle 42

$$\sin^2\theta = 0{,}01176\ (h^2+k^2) + 0{,}00783 \cdot l^2$$

$a = 7{,}11 \pm 0{,}03$ Å	$V = 440{,}3$ Å^3
$c = 8{,}71 \pm 0{,}07$ Å	$\varrho = 3{,}72$ g/cm^3
$c/a = 1{,}225$	$Z = 2$

Tabelle 43 Auswertung der Pulveraufnahme von Kaliumuranylarsenat-3-Hydrat $KUO_2AsO_4.3H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.90	0.0073	0.0074	-1	0 0 1
2	7	7.79	0.0184	0.0188	-5	1 0 1
3	5	8.63	0.0225	0.0230	-5	1 1 0
4	6	9.91	0.0296	0.0303	-7	1 1 1
				0.0294	+2	0 0 2
5	10	11.57	0.0402	0.0409	-7	1 0 2
6	8	12.30	0.0454	0.0460	-6	2 0 0
7	9	13.32	0.0531	0.0533	-3	2 0 1
				0.0524	+7	1 1 2
8	7	14.74	0.0647	0.0648	-1	2 1 1
9	3	15.87	0.0748	0.0754	-6	2 0 2
10	5	16.23	0.0781	0.0777	+4	1 0 3
11	4	17.08	0.0863	0.0869	-6	2 1 2
12	5	17.69	0.0923	0.0920	+4	2 2 0
13	6	18.35	0.0991	0.0993	-2	2 2 1
14	3	19.37	0.1100	0.1108	-8	3 0 1
15	4	19.76	0.1143	0.1150	-7	3 1 0
16	2	20.06	0.1176	0.1177	-0	0 0 4
17	5	20.67	0.1246	0.1237	+9	2 1 3
18	4	21.34	0.1324	0.1329	-5	3 0 2
19	4	22.05	0.1409	0.1406	+3	1 1 4
20	3	23.29	0.1563	0.1568	-5	3 2 1
21	1	23.82	0.1631	0.1636	-5	2 0 4
22	3	24.36	0.1701	0.1696	+5	3 0 3
23	5	25.04	0.1791	0.1789	+3	3 2 2
24	5	25.41	0.1841	0.1839	+2	4 0 0
25	4	25.91	0.1909	0.1913	-4	4 0 1
26	1	26.78	0.2030	0.2028	+2	4 1 1
27	5	27.22	0.2092	0.2096	-4	2 2 4
28	4	27.73	0.2165	0.2156	+9	3 2 3
29	3	28.35	0.2255	0.2248	+6	4 1 2
30	6	28.71	0.2308	0.2299	+8	4 2 0
31	6	29.19	0.2379	0.2373	+6	4 2 1

$$\sin^2\theta = 0{,}01150\ (h^2+k^2) + 0{,}00735\ .\ l^2$$

$a = 7{,}19 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 464{,}8$ Å^3

$c = 8{,}99 \pm 0{,}07$ Å $\quad \varrho = 3{,}59$ g/cm^3

$c/a = 1{,}250 \quad Z = 2$

Tabelle 44 Auswertung der Pulveraufnahme von Kaliumneptunylarsenat-3-Hydrat $KNpO_2AsO_4 \cdot 3H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.88	0.0072	0.0074	-2	0 0 1
2	7	7.82	0.0185	0.0191	-6	1 0 1
3	6	8.76	0.0232	0.0234	-3	1 1 0
4	5	10.04	0.0304	0.0308	-5	1 1 1
				0.0296	+8	0 0 2
5	9	11.66	0.0408	0.0413	-5	1 0 2
6	8	12.49	0.0468	0.0469	-1	2 0 0
7	10	13.39	0.0536	0.0531	+6	1 1 2
				0.0543	-7	2 0 1
8	7	14.80	0.0653	0.0660	-8	2 1 1
9	6	16.11	0.0770	0.0765	+5	2 0 2
10	5	17.22	0.0876	0.0882	-6	2 1 2
11	5	17.87	0.0942	0.0938	+4	2 2 0
12	7	18.51	0.1008	0.1012	-4	2 2 1
13	4	19.59	0.1124	0.1129	-5	3 0 1
14	5	20.12	0.1183	0.1184	-1	0 0 4
15	6	20.67	0.1246	0.1252	-6	2 1 3
				0.1246	-0	3 1 1
16	5	21.55	0.1349	0.1351	-2	3 0 2
17	4	22.11	0.1417	0.1419	-2	1 1 4
18	3	23.52	0.1593	0.1598	-5	3 2 1
19	3	24.50	0.1720	0.1721	-2	3 0 3
20	5	25.22	0.1816	0.1820	-5	3 2 2
21	5	25.71	0.1882	0.1876	+6	4 0 0
22	4	26.22	0.1952	0.1950	+2	4 0 1
23	5	27.15	0.2082	0.2085	-3	1 1 5
24	4	27.93	0.2194	0.2190	+4	3 2 3
25	3	28.54	0.2283	0.2289	-6	4 1 2
26	6	29.02	0.2353	0.2357	-3	3 1 4
				0.2345	+9	4 2 0
27	3	29.62	0.2443	0.2437	+6	2 1 5

$$\sin^2\theta = 0{,}01172\ (h^2+k^2) + 0{,}00740\ .\ l^2$$

$a = 7{,}12 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 454{,}2$ Å^3

$c = 8{,}96 \pm 0{,}06$ Å $\quad \varrho = 3{,}66$ g/cm^3

$c/a = 1{,}258 \quad Z = 2$

Tabelle 45 Auswertung der Pulveraufnahme von Magnesiumuranylarsenat-8-Hydrat $Mg(UO_2AsO_4)_2.8H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	5.19	0.0082	0.0081	+1	0 0 2
2	5D	8.78	0.0233	0.0231	+2	1 1 0
3	4	10.37	0.0324	0.0323	+1	0 0 4
4	1	11.20	0.0377	-	-	N.I.
5	9D	12.52	0.0470	0.0462	+8	2 0 0
6	3	13.98	0.0584	0.0578	+6	2 1 0
7	5	14.80	0.0653	0.0659	-6	2 1 2
8	7	17.76	0.0930	0.0925	+6	2 2 0
9	2	18.94	0.1053	0.1061	-7	3 0 1
10	5	19.80	0.1147	0.1156	-9	3 1 0
11	5	21.19	0.1307	0.1305	+2	2 1 6
12	1	22.07	0.1412	0.1407	+5	1 0 8
13	1	22.79	0.1500	0.1503	-2	3 2 0
14	5	25.47	0.1849	0.1850	-0	4 0 0
15	3	26.33	0.1967	0.1965	+2	4 1 0
16	3	27.18	0.2086	0.2081	+6	3 3 0
17	5	28.57	0.2287	0.2288	-1	4 1 4
18	3	29.63	0.2444	0.2448	-3	3 1 8

$$\sin^2\Theta = 0{,}01156\ (h^2+k^2) + 0{,}00202\ .\ l^2$$

$a = 7.17 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 882{,}2$ Å^3

$c = 17{,}16 \pm 0{,}06$ Å $\quad \varrho = 3{,}71$ g/cm^3

$c/a = 2{,}393 \quad Z = 2$

Tabelle 46 Auswertung der Pulveraufnahme von Magnesiumneptunylarsenat-8-Hydrat $Mg(NpO_2AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	5.02	0.0077	0.0078	-1	0 0 2
2	2	6.58	0.0131	0.0138	-6	1 0 1
3	6	8.84	0.0236	0.0236	-0	1 1 0
4	4	10.04	0.0304	0.0312	-8	0 0 4
5	10D	12.54	0.0471	0.0473	-1	2 0 0
6	1	14.24	0.0605	0.0605	+0	1 0 5
				0.0611	-6	2 1 1
7	5	14.89	0.0660	0.0669	-9	2 1 2
8	6	17.88	0.0943	0.0946	-3	2 2 0
9	6	20.00	0.1170	0.1174	-4	2 0 6
10	4	21.15	0.1302	0.1292	+10	2 1 6
11	1	24.27	0.1689	0.1695	-6	1 0 9
12	5	25.73	0.1885	0.1892	-7	4 0 0
				0.1883	+1	3 1 6
13	3	27.49	0.2131	0.2128	+3	3 3 0
14	4	28.86	0.2330	0.2321	+8	4 1 4
15	4	29.56	0.2434	0.2440	-6	3 3 4
				0.2428	+5	3 1 8

$$\sin^2\Theta = 0{,}01182\ (h^2+k^2) + 0{,}00195 \cdot l^2$$

$a = 7{,}09 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 878{,}2$ Å^3

$c = 17{,}47 \pm 0{,}08$ Å $\quad \varrho = 3{,}72$ g/cm^3

$c/a = 2{,}464 \quad Z = 2$

Tabelle 47 Auswertung der Pulveraufnahme von Magnesiumuranylarsenat-10-Hydrat $Mg(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.29	0.0056	0.0059	-3	0 0 2
2	3D	6.69	0.0136	0.0132	+4	1 0 1
				0.0133	+3	0 0 3
3	2	7.73	0.0181	0.0176	+5	1 0 2
4	8	8.86	0.0237	0.0234	+3	1 1 0
				0.0236	+1	0 0 4
5	3	9.73	0.0286	0.0293	-7	1 1 2
6	1	11.24	0.0380	-	-	N.I.
7	10	12.40	0.0461	0.0468	-7	2 0 0
8	5	13.17	0.0519	0.0527	-8	2 0 2
9	3	14.05	0.0589	0.0599	-10	2 1 1
10	3	14.76	0.0649	0.0644	+5	2 1 2
				0.0649	+0	1 0 6
11	4	15.37	0.0702	0.0704	-1	2 0 4
12	2	16.16	0.0775	0.0765	+9	1 1 6
13	6D	17.87	0.0942	0.0935	+6	2 2 0
				0.0945	-4	0 0 8
14	2	19.02	0.1062	0.1062	-0	1 0 8
				0.1067	-5	3 0 1
15	6D	20.07	0.1178	0.1179	-1	1 1 8
				0.1169	+9	3 1 0
				0.1172	+6	2 2 4
16	5	21.14	0.1301	0.1302	-1	3 1 3
				0.1308	-8	2 1 7
				0.1304	-4	2 2 5
17	2	22.59	0.1476	0.1467	+9	2 2 6
				0.1477	-1	0 010
18	2	24.98	0.1783	0.1776	+8	3 0 7
				0.1787	-4	0 011
				0.1781	+3	2 1 9
19	5	25.64	0.1872	0.1870	+2	4 0 0
20	3D	27.25	0.2096	0.2104	-8	3 3 0
21	3	28.14	0.2224	0.2224	+1	4 1 4
22	6	29.00	0.2350	0.2338	+12	4 2 0
23	4	29.78	0.2467	0.2465	+2	3 2 8
				0.2471	-4	4 2 3
				0.2473	-7	3 3 5

$\sin^2\Theta = 0{,}01169\ (h^2+k^2) + 0{,}00148 \cdot l^2$

$a = 7{,}13 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 1019{,}8$ Å^3

$c = 20{,}06 \pm 0{,}12$ Å $\quad \varrho = 3{,}33$ g/cm^3

$c/a = 2{,}813 \quad Z = 2$

Tabelle 48 Auswertung der Pulveraufnahme von Magnesiumneptunylarsenat-10-Hydrat $Mg(NpO_2AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.31	0.0056	0.0059	-2	0 0 2
2	4	6.54	0.0130	0.0133	-3	0 0 3
				0.0131	-2	1 0 1
3	5	7.79	0.0184	0.0176	+8	1 0 2
4	8	8.77	0.0232	0.0233	-1	1 1 0
				0.0236	-3	0 0 4
5	6	9.87	0.0294	0.0292	+2	1 1 2
6	5	11.48	0.0397	-	-	N.I.
7	10	12.46	0.0465	0.0466	-1	2 0 0
				0.0469	-3	1 1 4
8	9	13.39	0.0536	0.0531	+6	0 0 6
9	1	14.09	0.0593	0.0599	-6	2 0 3
				0.0598	-5	2 1 1
				0.0602	-9	1 1 5
10	3	14.67	0.0641	0.0642	-0	2 1 2
				0.0647	-6	1 0 6
11	2	15.29	0.0695	0.0702	-7	2 0 4
12	2	15.97	0.0757	0.0764	-7	1 1 6
13	1	16.74	0.0830	0.0839	-9	1 0 7
				0.0835	-5	2 0 5
14	5	17.72	0.0926	0.0933	-6	2 2 0
15	5	18.45	0.1002	0.0997	+5	2 0 6
16	4D	19.99	0.1169	0.1166	+3	3 1 0
				0.1168	+0	2 2 4
				0.1176	-8	1 1 8
17	3	21.21	0.1309	0.1310	-2	1 0 9
				0.1301	+8	2 2 5
				0.1305	+4	2 1 7
18	2	23.49	0.1589	0.1590	-2	1 010
				0.1580	+9	3 0 6
19	2	24.28	0.1691	0.1696	-6	3 1 6
20	3	25.04	0.1791	0.1783	+8	0 011
21	4	25.83	0.1898	0.1900	-2	1 011
22	3D	27.28	0.2101	0.2101	-0	4 0 4
				0.2098	+2	3 3 0
				0.2109	-8	3 1 8
23	1	28.34	0.2253	0.2250	+4	2 011
24	5	28.82	0.2324	0.2331	-8	4 2 0
25	5	29.32	0.2398	0.2396	+2	4 0 6
				0.2390	+7	4 2 2
26	2	29.84	0.2476	0.2467	+9	3 3 5

$\sin^2\theta = 0{,}01166\ (h^2+k^2) + 0{,}00147 \cdot l^2$

$a = 7{,}14 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 1023{,}7$ Å^3

$c = 20.08 \pm 0{,}12$ Å $\quad \varrho = 3{,}31$ g/cm^3

$c/a = 2{,}812 \quad Z = 2$

Tabelle 49 Auswertung der Pulveraufnahme von Calciumuranylarsenat-6-Hydrat $Ca(UO_2AsO_4)_2.6H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	5.18	0.0082	0.0083	-1	0 0 2
2	8	8.03	0.0195	0.0198	-3	1 0 2
3	4	8.72	0.0230	0.0231	-1	1 1 0
4	4	10.23	0.0315	0.0314	+1	1 1 2
5	10	12.31	0.0455	0.0447	+8	1 0 4
				0.0462	-8	2 0 0
6	9	13.49	0.0544	0.0545	-1	2 0 2
7	7	14.91	0.0662	0.0661	+1	2 1 2
8	1	16.43	0.0800	0.0793	+7	2 0 4
9	3	17.15	0.0869	0.0860	+9	1 0 6
10	5	17.56	0.0910	0.0909	+1	2 1 4
11	4	18.15	0.0970	0.0976	-6	1 1 6
				0.0980	-9	2 0 5
12	4	18.61	0.1018	0.1014	+5	0 0 7
13	4	19.59	0.1124	0.1123	+1	3 0 2
				0.1129	-5	1 0 7
14	4	20.02	0.1172	0.1177	-5	3 1 1
15	3	20.68	0.1247	0.1256	-9	2 2 4
				0.1245	+2	1 1 7
				0.1239	+8	3 1 2
16	4	21.39	0.1330	0.1324	+6	0 0 8
				0.1323	+7	2 1 6
17	4	21.81	0.1380	0.1371	+9	3 0 4
18	5	23.31	0.1566	0.1558	+8	3 0 5
19	1	24.22	0.1683	0.1675	+7	0 0 9
				0.1689	-6	3 2 3
20	3	24.98	0.1783	0.1791	-8	1 0 9
				0.1785	-2	3 0 6
				0.1786	-3	2 0 8
21	6	25.54	0.1859	0.1850	+9	4 0 0
22	3	26.04	0.1927	0.1932	-5	4 0 2
23	3	27.05	0.2068	0.2069	-0	0 010
24	1	27.82	0.2178	0.2184	-6	1 010
				0.2181	-3	4 0 4
25	5	28.64	0.2297	0.2296	+1	4 1 4
				0.2300	-2	1 110
26	4	29.43	0.2414	0.2412	+3	3 3 4
27	4	29.95	0.2492	0.2498	-6	4 2 3

$\sin^2\theta = 0{,}01156\ (h^2+k^2) + 0{,}00207\ .\ l^2$

$a = 7{,}17 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 871{,}4$ Å^3

$c = 16{,}95 \pm 0{,}07$ Å $\quad \varrho = 3{,}68$ g/cm^3

$c/a = 2{,}364 \quad Z = 2$

Tabelle 50 Auswertung der Pulveraufnahme von Calciumneptunylarsenat-6-Hydrat $Ca(NpO_2AsO_4)_2.6H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	5.00	0.0076	0.0082	-6	0 0 2
2	7	7.98	0.0193	0.0199	-6	1 0 2
				0.0184	+8	0 0 3
3	5	8.73	0.0230	0.0233	-3	1 1 0
4	5	10.09	0.0307	0.0315	-8	1 1 2
				0.0301	+6	1 0 3
5	10	12.06	0.0437	0.0444	-8	1 0 4
6	10	12.48	0.0467	0.0466	+1	2 0 0
7	9	13.49	0.0544	0.0548	-4	2 0 2
8	1	14.16	0.0598	0.0603	-5	2 1 1
9	7	14.99	0.0669	0.0665	+4	2 1 2
10	1	16.48	0.0805	0.0794	+11	2 0 4
11	2	17.00	0.0855	0.0854	+1	1 0 6
12	6	17.60	0.0914	0.0911	+4	2 1 4
13	5	18.61	0.1018	0.1015	+4	2 2 2
14	4	19.69	0.1135	0.1131	+4	3 0 2
15	4	20.10	0.1181	0.1186	-5	3 1 1
16	3	20.70	0.1249	0.1248	+2	3 1 2
17	3	21.30	0.1319	0.1311	+8	0 0 8
				0.1321	-1	2 1 6
18	3	21.85	0.1385	0.1377	+8	3 0 4
19	2	23.11	0.1540	0.1545	-4	1 1 8
				0.1536	+5	3 2 1
20	2	23.61	0.1604	0.1597	+7	3 2 2
21	1	24.92	0.1775	0.1776	-1	1 0 9
				0.1778	-2	2 0 8
22	5	25.55	0.1860	0.1865	-5	4 0 0
23	4	26.25	0.1956	0.1947	+9	4 0 2
24	3	27.20	0.2089	0.2098	-9	3 3 0
25	1	27.88	0.2187	0.2193	-6	4 0 4
26	2	28.39	0.2261	0.2253	+8	3 2 6
27	4	29.00	0.2350	0.2352	-2	4 2 1
28	3	29.53	0.2429	0.2426	+3	3 3 4
29	3	30.10	0.2515	0.2516	-1	4 2 3
				0.2520	-4	3 2 7
				0.2515	-0	2 010

$$\sin^2\Theta = 0{,}01166\ (h^2+k^2) + 0{,}00205\ .\ l^2$$

$a = 7{,}14 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 868{,}2$ Å^3

$c = 17{,}03 \pm 0{,}07$ Å $\quad \varrho = 3{,}69$ g/cm^3

$c/a = 2{,}385 \quad Z = 2$

Tabelle 51 Auswertung der Pulveraufnahme von Calciumuranylarsenat-10-Hydrat $Ca(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	8	4.41	0.0059	0.0056	+3	0 0 2
2	5	6.44	0.0126	0.0130	-4	1 0 1
				0.0126	-0	0 0 3
3	8	8.52	0.0219	0.0224	-4	0 0 4
4	8	8.93	0.0241	0.0245	-4	1 1 1
				0.0242	-1	1 0 3
5	5	9.62	0.0279	0.0287	-8	1 1 2
6	2	11.03	0.0366	0.0357	+9	1 1 3
7	10	12.30	0.0454	0.0462	-9	2 0 0
				0.0455	-1	1 1 4
8	9	13.05	0.0510	0.0518	-9	2 0 2
				0.0504	+6	0 0 6
9	3	13.94	0.0580	0.0588	-8	2 0 3
				0.0581	-1	1 1 5
10	6	15.25	0.0692	0.0686	+6	2 0 4
				0.0686	+6	0 0 7
11	4	16.37	0.0794	0.0801	-7	1 0 7
				0.0802	-8	2 1 4
12	6	17.63	0.0917	0.0925	-8	2 2 0
				0.0917	+1	1 1 7
13	4	18.25	0.0981	0.0981	-0	2 2 2
14	1	18.87	0.1046	0.1051	-5	2 2 3
				0.1054	-8	3 0 1
15	6	19.77	0.1144	0.1148	-4	2 0 7
				0.1149	-5	2 2 4
16	4	20.40	0.1215	0.1212	+3	3 1 2
17	4	20.76	0.1256	0.1249	+7	1 0 9
				0.1264	-8	3 0 4
				0.1264	-7	2 1 7
18	3	21.86	0.1386	0.1390	-4	3 0 5
				0.1380	+6	3 1 4
19	1	22.84	0.1507	0.1506	+1	3 1 5
				0.1515	-8	1 010
20	5	23.65	0.1609	0.1610	-1	2 2 7
21	3	24.48	0.1717	0.1711	+6	2 1 9
22	5	25.45	0.1847	0.1842	+5	3 1 7
				0.1850	-3	4 0 0
				0.1853	-6	3 2 5
23	2	25.94	0.1913	0.1906	+8	4 0 2
24	4	26.99	0.2060	0.2058	+2	2 2 9
				0.2051	+8	3 1 8
25	3	27.67	0.2156	0.2155	+1	2 011
26	3	28.23	0.2237	0.2246	-9	1 112
27	4	28.73	0.2310	0.2315	-4	4 1 5
				0.2305	+6	3 3 4
				0.2312	-2	4 2 0
28	4	29.14	0.2371	0.2368	+3	4 2 2
				0.2364	+7	0 013
29	1	29.79	0.2468	0.2469	-1	4 1 6

zu Tabelle 51

$$\sin^2\theta = 0{,}01156\ (h^2+k^2) + 0{,}00140 \cdot l^2$$

$a = 7{,}17 \pm 0{,}03$ Å	$V = 1059{,}5$ Å^3
$c = 20{,}61 \pm 0{,}14$ Å	$\varrho = 3{,}25$ g/cm^3
$c/a = 2{,}874$	$Z = 2$

Tabelle 52 Auswertung der Pulveraufnahme von Calciumneptunylarsenat-10-Hydrat $Ca(NpO_2AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	8	4.57	0.0063	0.0057	+6	0 0 2
2	4	6.47	0.0127	0.0131	-4	1 0 1
				0.0128	-1	0 0 3
3	8	8.76	0.0232	0.0234	-2	1 1 0
				0.0228	+4	0 0 4
4	4	9.82	0.0291	0.0291	+0	1 1 2
5	2	11.10	0.0371	0.0362	+9	1 1 3
6	10	12.38	0.0460	0.0462	-2	1 1 4
				0.0468	-8	2 0 0
7	9	13.23	0.0524	0.0525	-1	2 0 2
8	1	14.11	0.0594	0.0599	-4	2 1 1
				0.0590	+4	1 1 5
				0.0596	-2	2 0 3
9	5	15.20	0.0687	0.0696	-8	2 0 4
10	3	16.58	0.0814	0.0813	+2	2 1 4
				0.0815	-1	1 0 7
11	6	17.76	0.0930	0.0935	-5	2 2 0
				0.0932	-2	1 1 7
12	5	18.44	0.1000	0.0992	+8	2 2 2
13	5	20.02	0.1172	0.1166	+6	2 0 7
				0.1169	+3	3 1 0
				0.1163	+9	2 2 4
				0.1180	-8	3 0 3
14	3	20.54	0.1231	0.1226	+5	3 1 2
15	3	21.15	0.1302	0.1297	+5	3 1 3
16	5	21.93	0.1395	0.1388	+7	1 1 9
				0.1397	-2	3 1 4
17	3	23.79	0.1627	0.1622	+5	2 0 9
				0.1634	-6	2 2 7
18	2	24.70	0.1746	0.1750	-4	3 0 7
				0.1739	+7	2 1 9
				0.1748	-2	3 2 4
19	5	25.63	0.1871	0.1870	+1	4 0 0
				0.1876	-5	3 2 5
				0.1867	+4	3 1 7
20	4	26.21	0.1951	0.1958	-8	1 111
21	3	27.36	0.2112	0.2118	-6	3 3 1
				0.2116	-4	4 1 3
22	3	28.27	0.2243	0.2232	+11	3 3 3
23	5	28.98	0.2347	0.2338	+9	4 2 0
				0.2344	+4	4 1 5
24	4	29.50	0.2425	0.2432	-7	3 2 8

$\sin^2\Theta = 0{,}01169\ (h^2+k^2) + 0{,}00142 \cdot l^2$

$a = 7{,}13 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 1038{,}1$ Å^3

$c = 20{,}42 \pm 0{,}13$ Å $\quad \varrho = 3{,}31$ g/cm^3

$c/a = 2{,}864 \quad Z = 2$

Tabelle 53 Auswertung der Pulveraufnahme von Strontiumuranylarsenat-8-Hydrat $Sr(UO_2AsO_4)_2.8H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.65	0.0066	0.0063	+3	0 0 2
2	5	6.50	0.0128	0.0132	-4	1 0 1
3	5	7.78	0.0183	0.0179	+4	1 0 2
4	8	9.18	0.0255	0.0250	+4	0 0 4
				0.0257	-2	1 0 3
				0.0248	+6	1 1 1
5	5	11.06	0.0368	0.0366	+2	1 0 4
				0.0373	-5	1 1 3
6	10	12.48	0.0467	0.0465	+2	2 0 0
7	9	13.33	0.0532	0.0528	+4	2 0 2
8	3	14.73	0.0646	0.0644	+3	2 1 2
9	4D	15.60	0.0723	0.0715	+8	2 0 4
				0.0722	+1	2 1 3
10	3	16.82	0.0837	0.0831	+6	2 1 4
11	4	17.74	0.0928	0.0930	-2	2 2 0
12	5D	18.40	0.0996	0.0992	+4	2 2 2
				0.1000	-4	0 0 8
				0.0996	-2	1 1 7
13	4	19.15	0.1076	0.1071	+5	2 2 5
14	6	20.18	0.1190	0.1187	+3	3 0 3
15	2	21.55	0.1349	0.1347	+2	2 1 7
16	3	22.46	0.1459	0.1465	-6	2 0 8
17	4	23.27	0.1561	0.1563	-2	0 0 10
				0.1553	+8	3 1 5
18	4	25.54	0.1859	0.1860	-1	4 0 0
19	2	26.11	0.1937	0.1930	+7	2 2 8
20	1	26.92	0.2050	0.2046	+3	3 0 8
21	1	27.57	0.2142	0.2144	-2	2 1 10
22	2	28.15	0.2226	0.2226	-1	4 1 4
				0.2233	-7	3 3 3
23	5	28.85	0.2328	0.2325	+3	4 2 0
24	2	29.49	0.2425	0.2428	-5	3 1 9
				0.2423	+1	4 0 6

$\sin^2\Theta = 0{,}01162\ (h^2+k^2) + 0{,}00156\ .\ l^2$

$a = 7{,}15 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 996{,}9$ Å^3

$c = 19{,}50 \pm 0{,}08$ Å $\quad \rho = 3{,}50$ g/cm^3

$c/a = 2{,}727 \quad Z = 2$

Tabelle 54 Auswertung der Pulveraufnahme von Strontiumneptunylarsenat-8-Hydrat $Sr(NpO_2AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.62	0.0065	0.0063	+2	0 0 2
2	5	6.53	0.0129	0.0133	-4	1 0 1
3	5	7.83	0.0186	0.0180	+6	1 0 2
4	9	9.10	0.0250	0.0250	-0	1 1 1
				0.0251	-1	0 0 4
				0.0259	-8	1 0 3
5	6D	11.16	0.0375	0.0369	+6	1 0 4
				0.0376	-1	1 1 3
6	10	12.39	0.0460	0.0469	-9	2 0 0
7	10	13.34	0.0532	0.0532	+1	2 0 2
8	3	14.67	0.0641	0.0649	-8	2 1 2
9	3	15.70	0.0732	0.0728	+5	2 1 3
10	1	16.89	0.0844	0.0837	+7	2 1 4
11	4	17.79	0.0933	0.0938	-4	2 2 0
12	4	18.50	0.1007	0.1001	+6	2 2 2
				0.1005	+1	0 0 8
				0.1004	+3	1 1 7
13	6	20.15	0.1187	0.1188	-1	3 1 1
				0.1189	-3	2 2 4
14	2	21.54	0.1348	0.1356	-8	2 1 7
15	1	22.57	0.1473	0.1474	-1	2 0 8
16	3	23.35	0.1571	0.1571	-0	0 010
				0.1565	+6	3 1 5
17	4	25.72	0.1883	0.1876	+8	4 0 0
18	2	26.45	0.1984	0.1993	-9	4 1 0
19	5	29.01	0.2352	0.2345	+7	4 2 0

$$\sin^2\Theta = 0{,}01172\ (h^2+k^2) + 0{,}00157 \cdot l^2$$

$a = 7{,}12 \pm 0{,}03$ Å $\quad V = 986{,}0$ Å^3

$c = 19{,}45 \pm 0{,}10$ Å $\quad \varrho = 3{,}53$ g/cm^3

$c/a = 2{,}732 \quad Z = 2$

Tabelle 55 Auswertung der Pulveraufnahme von Bariumuranylarsenat-7-Hydrat $Ba(UO_2AsO_4)_2 \cdot 7H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta . 10^4$	h k l
1	10	5.03	0.0077	0.0077	+0	0 0 2
2	2D	6.77	0.0139	0.0137	+2	1 0 1
3	8	7.88	0.0188	0.0194	-7	1 0 2
4	5	8.76	0.0232	0.0236	-4	1 1 0
5	2	9.11	0.0251	0.0255	-4	1 1 1
6	3	9.73	0.0286	0.0290	-5	1 0 3
7	9	10.09	0.0307	0.0306	+1	0 0 4
8	10	11.88	0.0424	0.0424	-0	1 0 4
9	8	12.61	0.0477	0.0472	+5	2 0 0
				0.0479	-2	0 0 5
10	7	13.47	0.0543	0.0548	-6	2 0 2
				0.0542	+1	1 1 4
11	5	14.92	0.0663	0.0666	-3	2 1 2
12	5D	16.47	0.0804	0.0807	-3	1 0 6
13	3	17.98	0.0953	0.0943	+10	2 2 0
				0.0950	+3	2 0 5
14	5	18.60	0.1017	0.1020	-2	2 2 2
15	5	20.03	0.1173	0.1179	-6	3 1 0
				0.1174	-1	1 1 7
16	6	20.46	0.1222	0.1225	-3	0 0 8
17	2	20.93	0.1276	0.1279	-2	2 1 6
18	2	21.55	0.1349	0.1343	+6	1 0 8
				0.1351	-2	3 1 3
19	6	22.40	0.1452	0.1461	-9	1 1 8
20	1	23.17	0.1548	0.1540	+9	3 0 5
				0.1552	-4	3 2 1
21	1	23.71	0.1617	0.1609	+8	3 2 2
22	2	24.36	0.1701	0.1697	+5	2 0 8
				0.1705	-4	3 2 3
23	5	25.84	0.1900	0.1905	-6	4 0 1
24	4	26.55	0.1998	0.1999	-1	3 0 7
25	5	27.41	0.2119	0.2117	+2	3 1 7
26	5	29.12	0.2368	0.2358	+10	4 2 0
				0.2365	+3	4 0 5
27	3	29.57	0.2435	0.2428	+7	3 3 4
				0.2434	+1	4 2 2

$$\sin^2\theta = 0{,}01179\ (h^2+k^2) + 0{,}00191 \cdot l^2$$

$a = 7{,}10 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 888{,}2$ Å^3

$c = 17{,}62 \pm 0{,}07$ Å $\quad \varrho = 4{,}04$ g/cm^3

$c/a = 2{,}482 \quad Z = 2$

Tabelle 56 Auswertung der Pulveraufnahme von Bariumneptunylarsenat-7-Hydrat $Ba(NpO_2AsO_4)_2 \cdot 7H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\Theta_{korr.}$	$\sin^2\Theta_{gef.}$	$\sin^2\Theta_{ber.}$	$\Delta \cdot 10^4$	h k l
1	10	4.86	0.0072	0.0076	-4	0 0 2
2	2D	6.62	0.0133	0.0138	-5	1 0 1
3	8	7.90	0.0189	0.0195	-6	1 0 2
4	5	8.83	0.0236	0.0238	-3	1 1 0
5	7	9.98	0.0300	0.0304	-3	0 0 4
6	10	11.79	0.0417	0.0423	-5	1 0 4
7	9	12.57	0.0474	0.0477	-3	2 0 0
				0.0474	-1	0 0 5
8	9	13.47	0.0543	0.0542	+1	1 1 4
9	6	14.95	0.0665	0.0672	-7	2 1 2
10	5D	16.22	0.0780	0.0780	-0	2 0 4
11	3	17.36	0.0890	0.0900	-9	2 1 4
12	4	18.01	0.0956	0.0954	+2	2 2 0
				0.0951	+5	2 0 5
13	4	18.67	0.1025	0.1030	-5	2 2 2
14	5	20.18	0.1190	0.1192	-2	3 1 0
15	4	20.78	0.1259	0.1257	+1	2 2 4
16	1	21.63	0.1359	0.1363	-4	3 1 3
17	2	22.33	0.1444	0.1452	-9	1 1 8
18	2	23.01	0.1528	0.1526	+2	2 1 7
19	1	23.74	0.1621	0.1626	-5	3 2 2
20	2	24.50	0.1720	0.1721	-1	3 2 3
21	2	25.45	0.1847	0.1854	-7	3 2 4
22	3	26.01	0.1923	0.1927	-4	4 0 1
23	1	26.63	0.2009	0.2003	+6	3 0 7
24	3	27.46	0.2126	0.2122	+5	3 1 7
25	2	27.96	0.2198	0.2198	+1	4 1 3
26	5	29.25	0.2387	0.2385	+3	4 2 0
				0.2382	+6	4 0 5
27	2	29.70	0.2455	0.2450	+5	3 3 4
				0.2460	-6	4 2 2

$$\sin^2\Theta = 0{,}01192\ (h^2+k^2) + 0{,}00190 \cdot l^2$$

$a = 7{,}06 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 882{,}2$ Å^3

$c = 17{,}70 \pm 0{,}07$ Å $\quad \varrho = 4{,}06$ g/cm^3

$c/a = 2{,}507 \quad Z = 2$

Tabelle 57 Auswertung der Pulveraufnahme von Bariumuranylarsenat-10-Hydrat $Ba(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (tetragonal)

Nr.	I	$\theta_{korr.}$	$\sin^2\theta_{gef.}$	$\sin^2\theta_{ber.}$	$\Delta.10^4$	h k l
1	10	4.41	0.0059	0.0056	+3	0 0 2
2	3D	6.45	0.0126	0.0131	-5	1 0 1
3	7	8.71	0.0229	0.0234	-5	1 1 0
				0.0223	+7	0 0 4
4	3	9.93	0.0297	0.0290	+7	1 1 2
5	10	12.61	0.0477	0.0469	+8	2 0 0
6	8	13.30	0.0529	0.0525	+5	2 0 2
7	2	15.13	0.0681	0.0682	-1	0 0 7
8	1	16.39	0.0796	0.0799	-3	1 0 7
9	4	17.97	0.0952	0.0952	+0	2 2 1
10	5	18.57	0.1014	0.1008	+6	1 0 8
11	6	20.06	0.1176	0.1172	+4	3 1 0
				0.1180	-4	3 0 3
12	3	22.02	0.1406	0.1403	+3	3 0 5
13	4	23.41	0.1578	0.1580	-1	3 2 2
14	4	24.48	0.1717	0.1714	+3	2 1 9
15	5	25.72	0.1883	0.1876	+8	4 0 0
16	4	26.65	0.2009	0.2001	+8	4 0 3
				0.2007	+2	4 1 1
17	4	27.40	0.2118	0.2124	-6	3 3 1
				0.2122	-4	1 012
				0.2118	-0	4 1 3
18	3	28.03	0.2208	0.2216	-7	4 1 4
				0.2206	+2	3 2 7
19	7	28.90	0.2336	0.2353	+3	3 3 4
				0.2345	-9	4 2 0
				0.2341	-5	4 1 5

$$\sin^2\theta = 0{,}01172\ (h^2+k^2) + 0{,}00139 \cdot l^2$$

$a = 7{,}12 \pm 0{,}02$ Å $\quad V = 1047{,}4$ Å^3

$c = 20{,}66 \pm 0{,}12$ Å $\quad \varrho = 3{,}60$ g/cm^3

$c/a = 2{,}902 \quad Z = 2$

4.3. Vergleichende Zusammenstellungen der Röntgendiagramme mit Diagrammen nach der ASTM-Kartei

Die Pulveraufnahmen der in dieser Arbeit dargestellten Uran- und Neptuniumverbindungen wurden in Form von Strichdiagrammen mit nach den Daten der ASTM-Kartei angefertigten Diagrammen vergleichend zusammengestellt. Die Angaben nach der ASTM-Kartei stammen von schon genannten Autoren und von Dunn[86], der eine größere Anzahl Uranverbindungen röntgenographisch untersuchte. Allerdings scheint es sich - wie ein Strichdiagrammvergleich zeigt - bei der von ihm angegebenen Verbindung $HUO_2PO_4.2H_2O$ um ein Gemisch von $(UO_2)_3(PO_4)_2.4H_2O$ und einer Fremdsubstanz zu handeln. Auch die Hydratangaben bei den Natriumuranylphosphaten scheinen vertauscht zu sein. Das Röntgendiagramm und die Gitterkonstanten des von Ross[52] untersuchten "$HUO_2PO_4.4H_2O$" sprechen mehr für das Vorliegen von $NH_4UO_2PO_4.3H_2O$.

Durch den Diagrammvergleich gelang eine Identifizierung und teilweise eine Indizierung sowohl der bereits analysierten Uranylphosphate und -arsenate als auch der analogen Neptunylphosphate und -arsenate. Auch konnten die Pulveraufnahmen der einzelnen Uranylverbindungen den durch isobaren Wasserabbau (Abschnitt 2.5.4.) aufgefundenen Hydratstufen bzw. -bereichen zugeordnet werden. Dabei handelt es sich bei den Wassergehaltsangaben von Verbindungen ohne definierte Hydratstufen - wie schon in Abschnitt 4.2. erwähnt - um Mittelwerte. Verbindungen, die ausgeprägte Hydratstufen besitzen, lieferten deutlichere Röntgenaufnahmen mit schärferen Linien als solche mit Hydratbereichen oder gar kontinuierlicher Wasserabgabe. Das gilt allerdings nur für die bei Lagerung der Substanzen an offener Luft bei Raumtemperatur stabilen Hydratstufen. Ausmeßbare Röntgenaufnahmen der wasserärmeren Formen konnten nicht in allen Fällen erhalten werden.

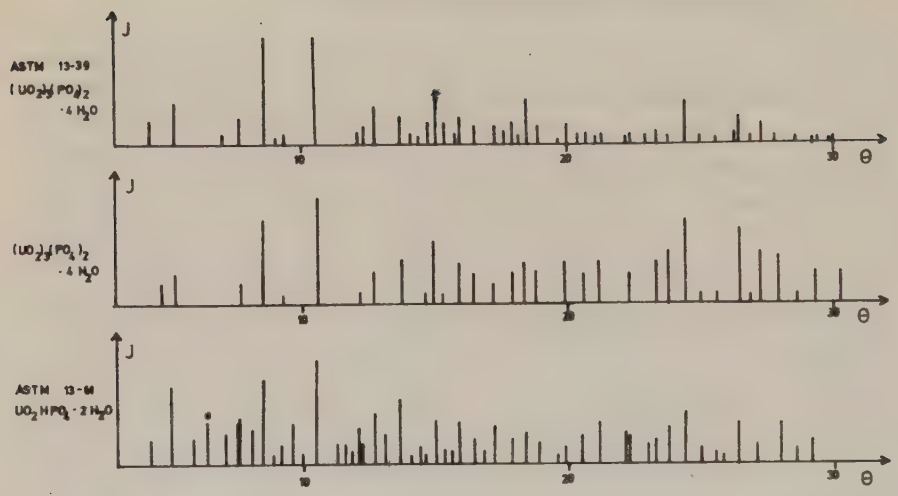


Abb. 46 Vergleich des Röntgendiagramms von Uranylphosphat-4-Hydrat mit Diagrammen nach der ASTM-Kartei

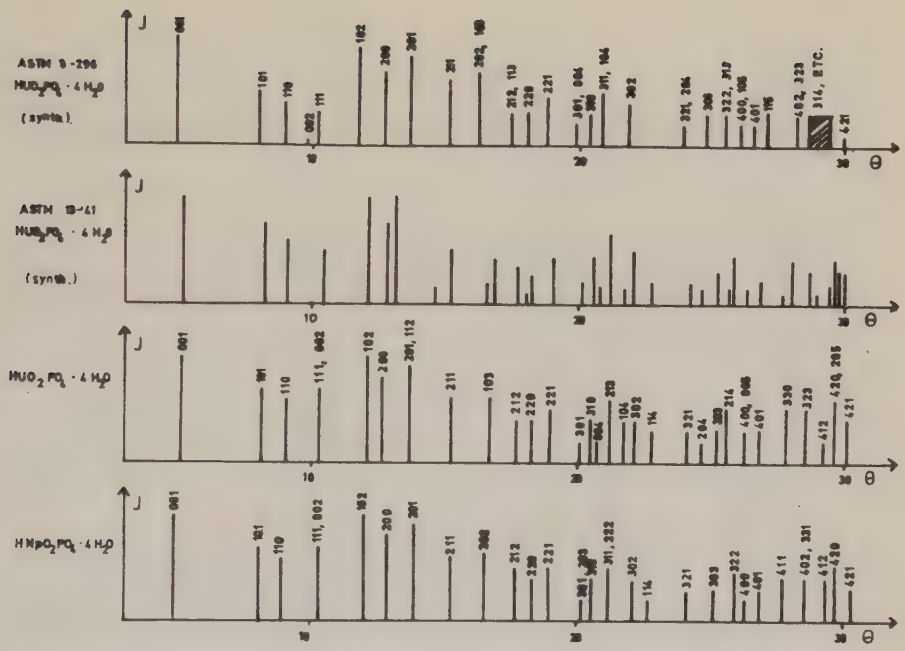


Abb. 47 Vergleich der Röntgendiagramme von Hydrogenuranyl- und Hydrogenneptunylphosphat-4-Hydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei

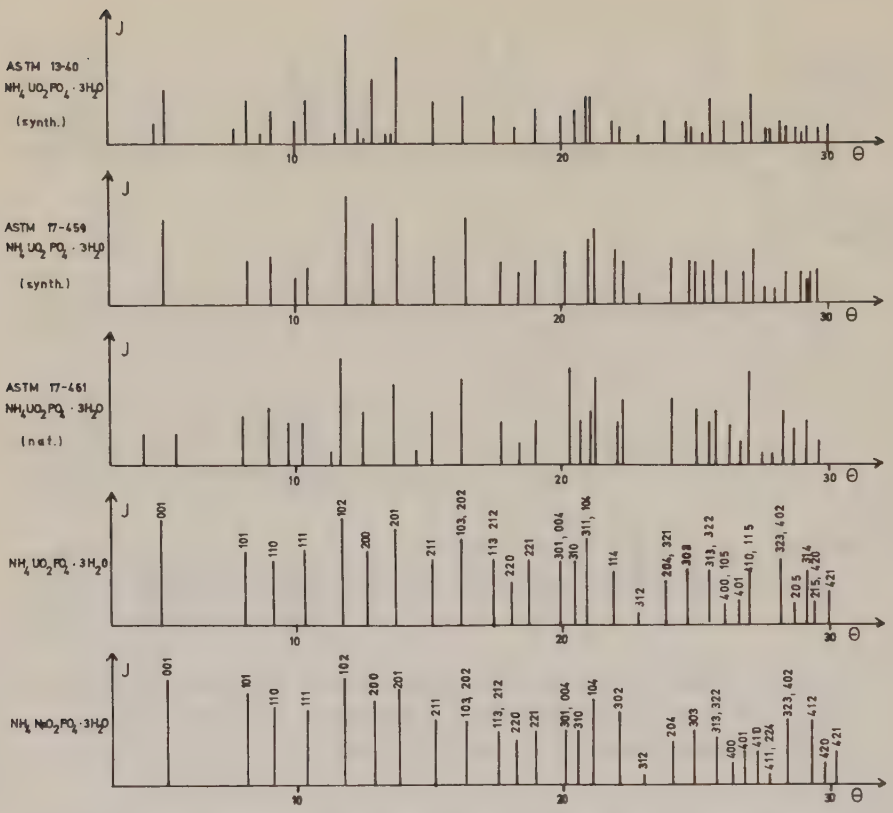


Abb. 48 Vergleich der Röntgendiagramme von Ammoniumuranyl- und Ammoniumneptunylphosphat-3-Hydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei

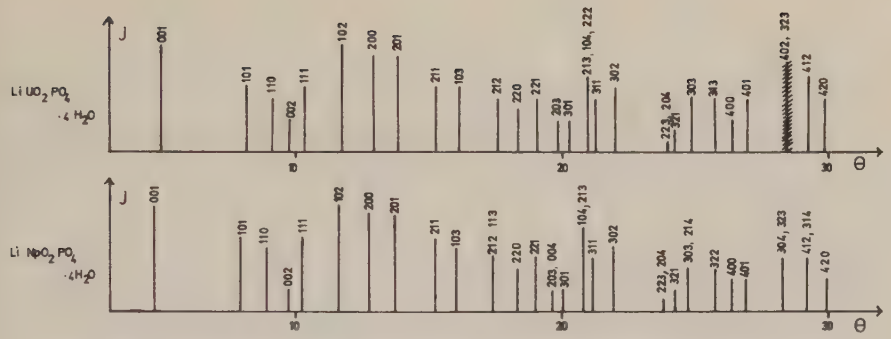


Abb. 49 Vergleich der Röntgendiagramme von Lithiumuranyl- und Lithiumneptunylphosphat-4-Hydrat

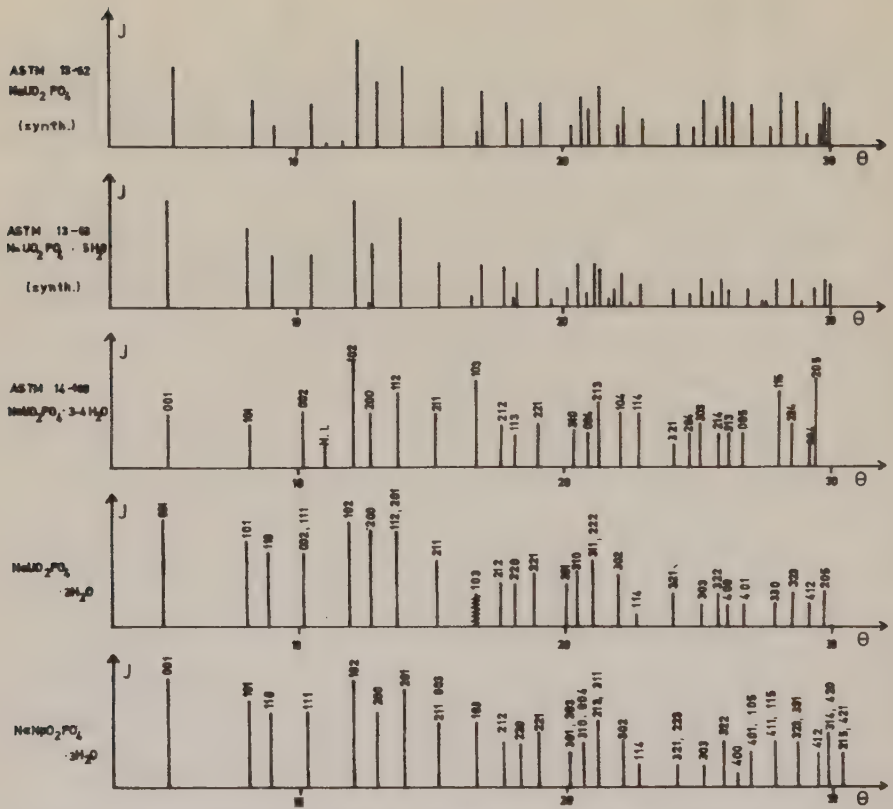


Abb. 50 Vergleich der Röntgendiagramme von Natriumuranyl- und Natriumneptunylphosphat-3-Hydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei.

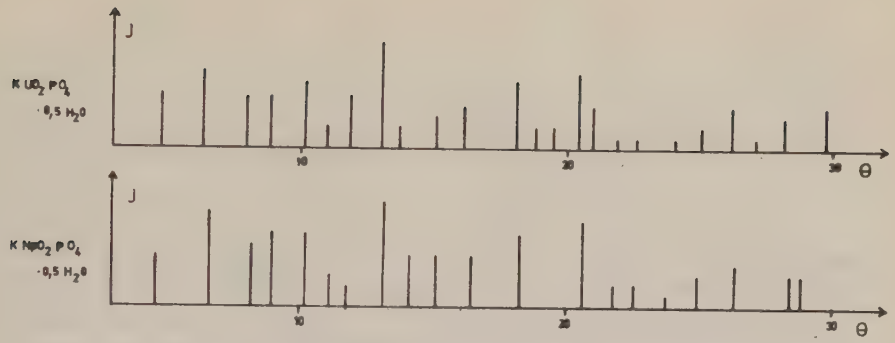


Abb. 51 Vergleich der Röntgendiagramme von Kaliumuranyl- und Kaliumneptunylphosphat-0,5-Hydrat

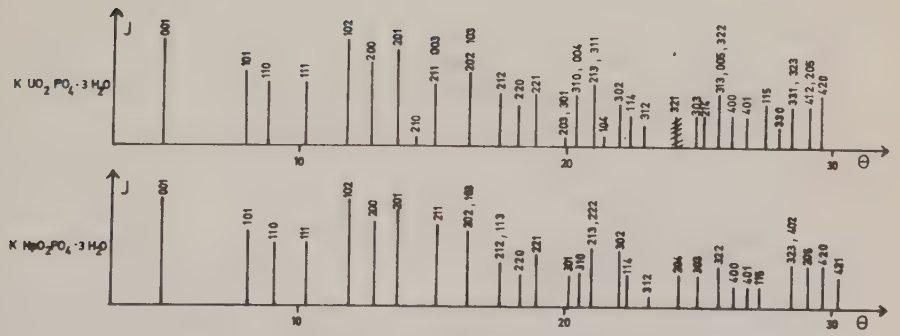


Abb. 52 Vergleich der Röntgendiagramme von Kaliumuranyl- und Kaliumneptunylphosphat-3-Hydrat

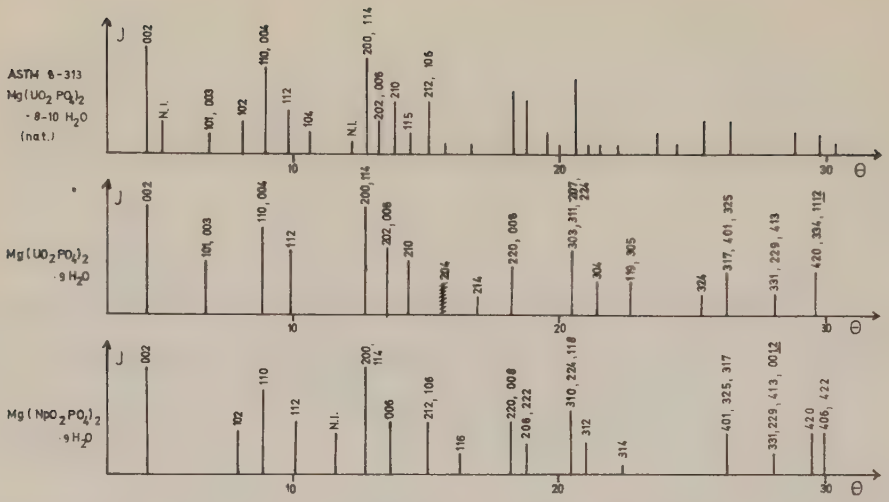


Abb. 53 Vergleich der Röntgendiagramme von Magnesiumuranyl- und Magnesiumneptunylphosphat-9-Hydrat und eines Diagramms nach der ASTM-Kartei

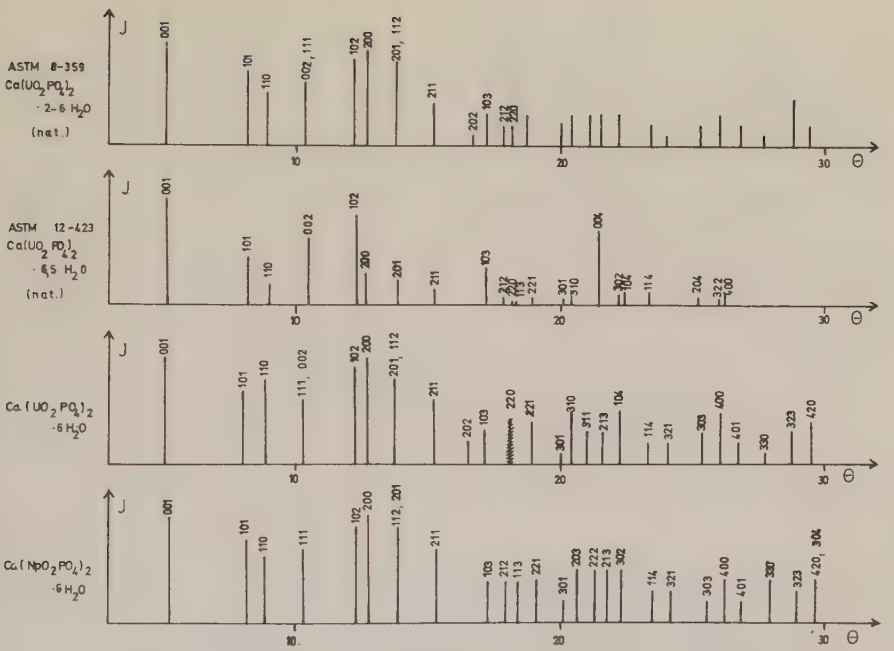


Abb. 54 Vergleich der Röntgendiagramme von Calciumuranyl- und Calciumneptunylphosphat-6-Hydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei

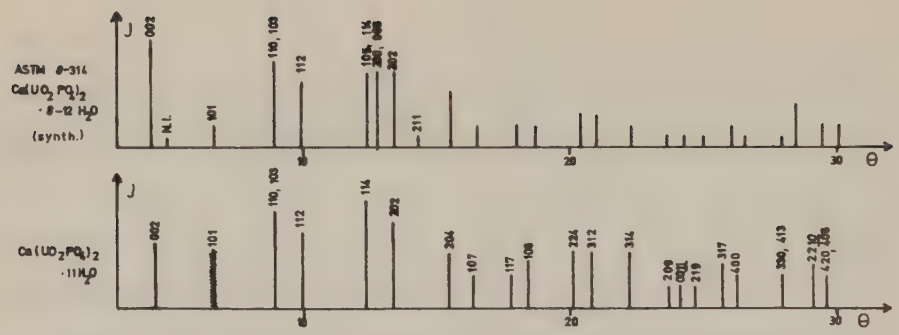


Abb. 55 Vergleich des Röntgendiagramms von Calciumuranylphosphat-11-Hydrat mit einem Diagramm nach der ASTM-Kartei

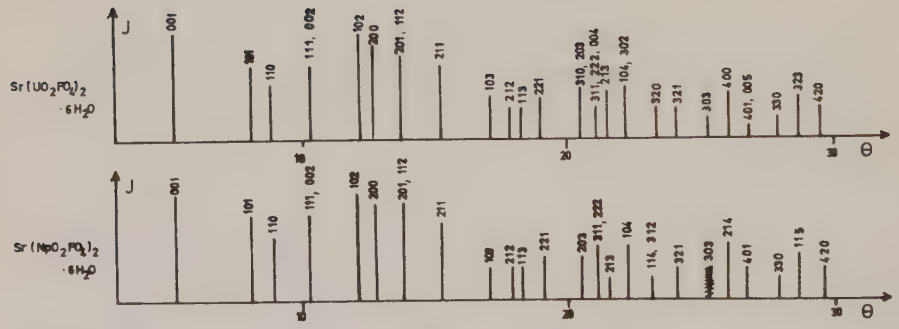


Abb. 56 Vergleich der Röntgendiagramme von Strontiumuranyl- und Strontiumneptunylphosphat-6-Hydrat

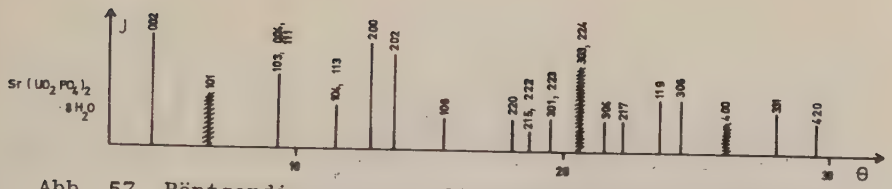


Abb. 57 Röntgendiagramm von Strontiumuranylphosphat-8-Hydrat

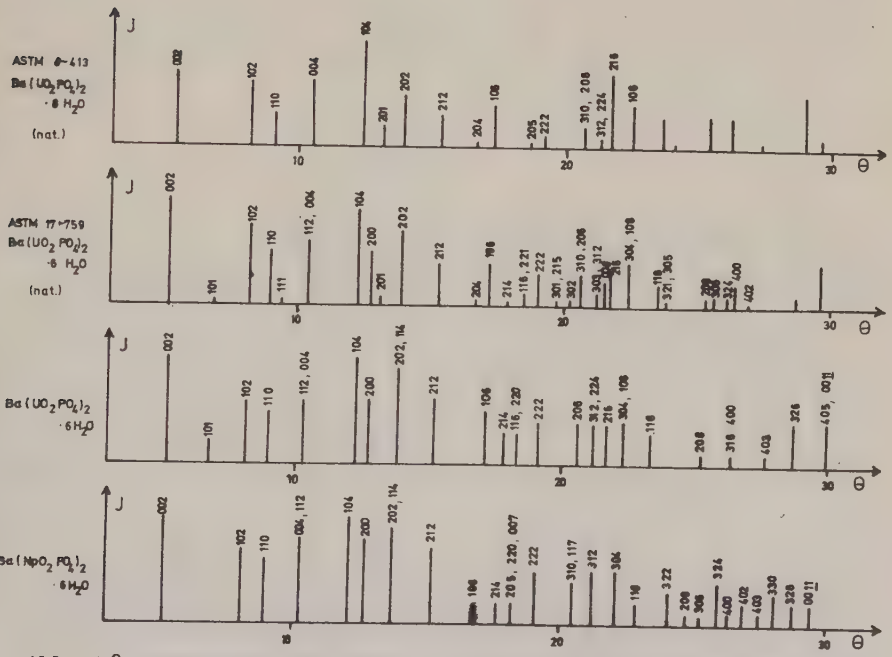


Abb. 58 Vergleich der Röntgendiagramme von Bariumuranyl- und Bariumneptunylphosphat-6-Hydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei

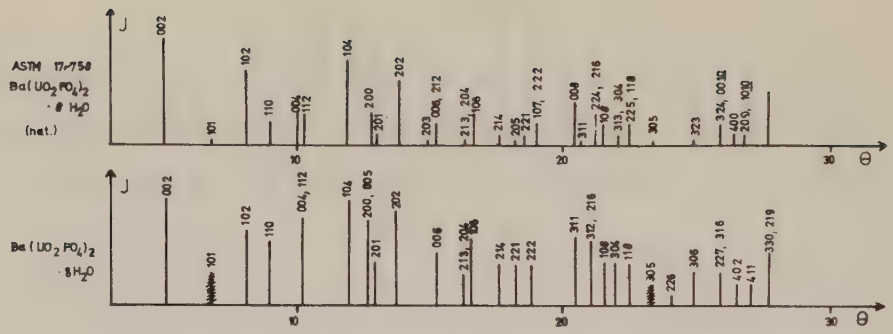


Abb. 59 Vergleich des Röntgendiagramms von Bariumuranylphosphat-8-Hydrat mit einem Diagramm nach der ASTM-Kartei

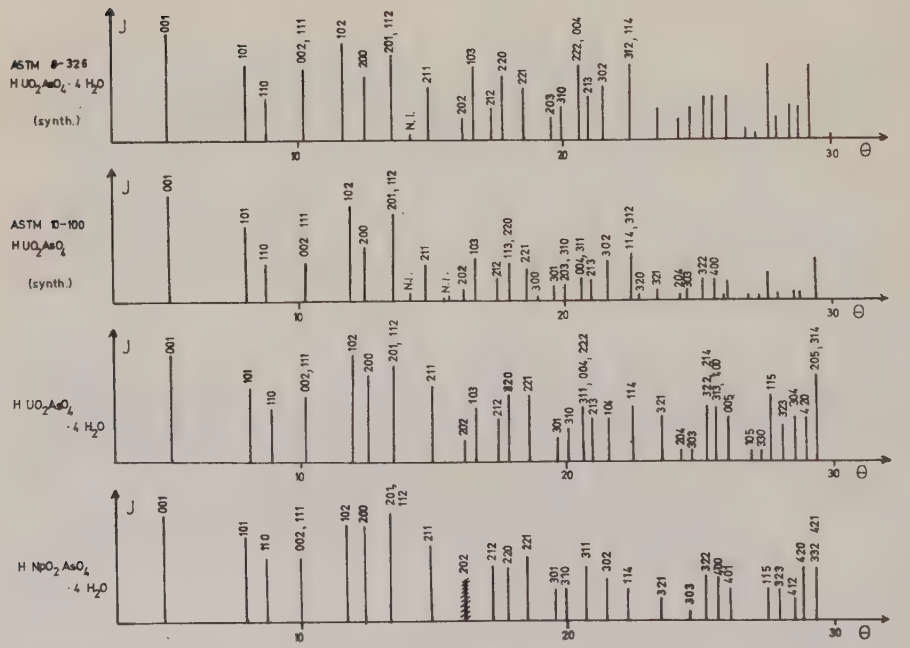


Abb. 60 Vergleich der Röntgendiagramme von Hydrogenuranyl- und Hydrogenneptunylarsenat-4-Hydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei

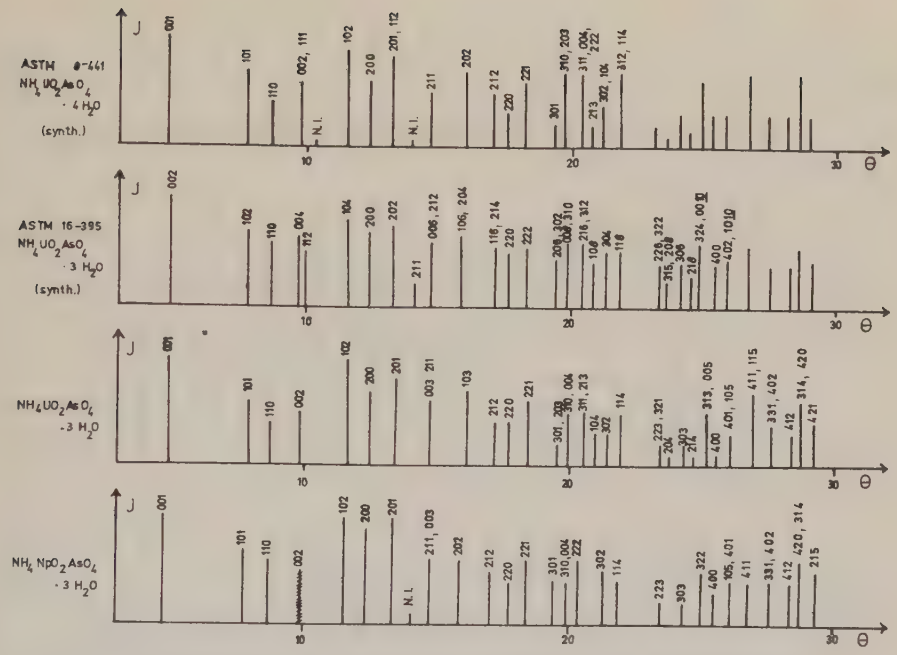


Abb. 61 Vergleich der Röntgendiagramme von Ammoniumuranyl- und Ammoniumneptunylarsenat-3-Hydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei

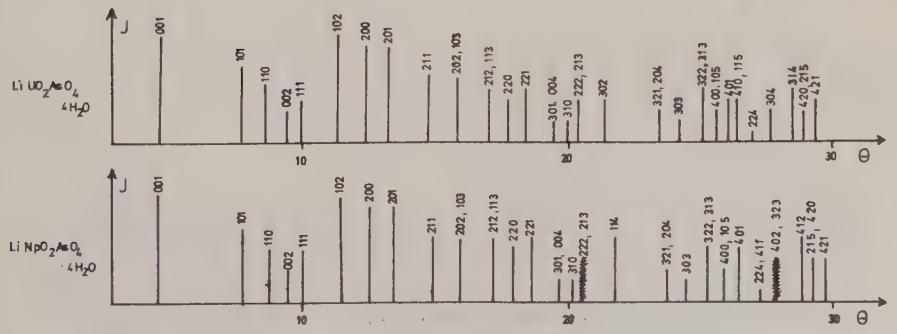


Abb. 62 Vergleich der Röntgendiagramme von Lithiumuranyl- und Lithiumneptunylarsenat-4-Hydrat

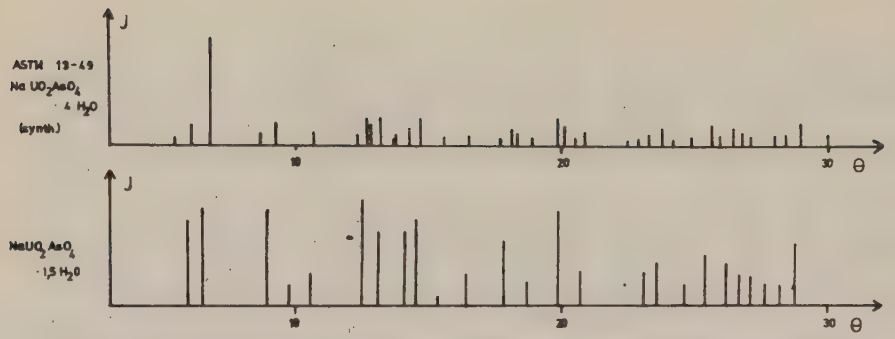


Abb. 63 Vergleich des Röntgendiagramms von Natriumuranyl-arsenat-1,5-Hydrat mit einem Diagramm aus der ASTM-Kartei

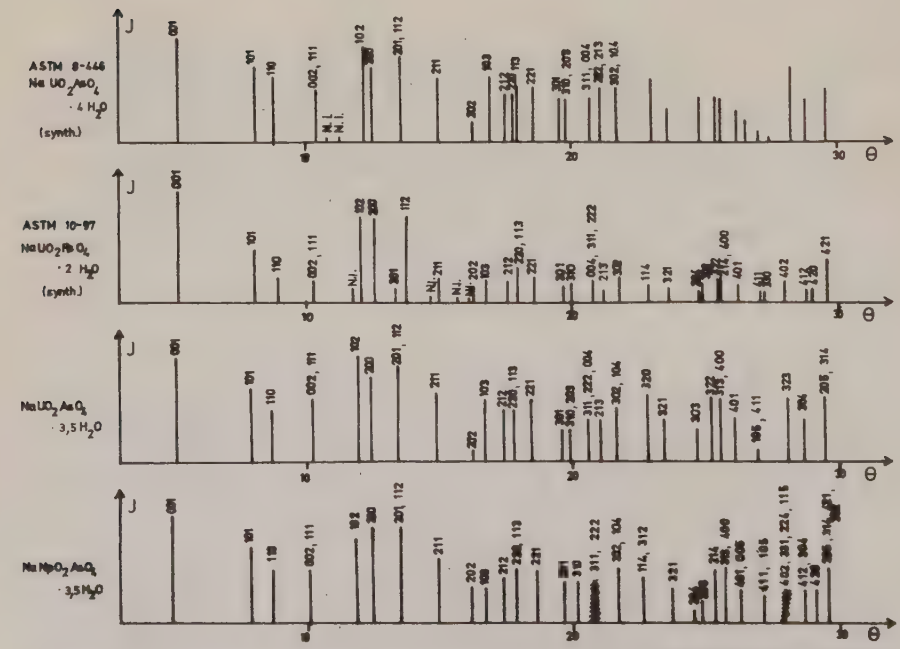


Abb. 64 Vergleich der Röntgendiagramme von Natriumuranyl- und Natriumneptunylarsenat-3,5-Hydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei

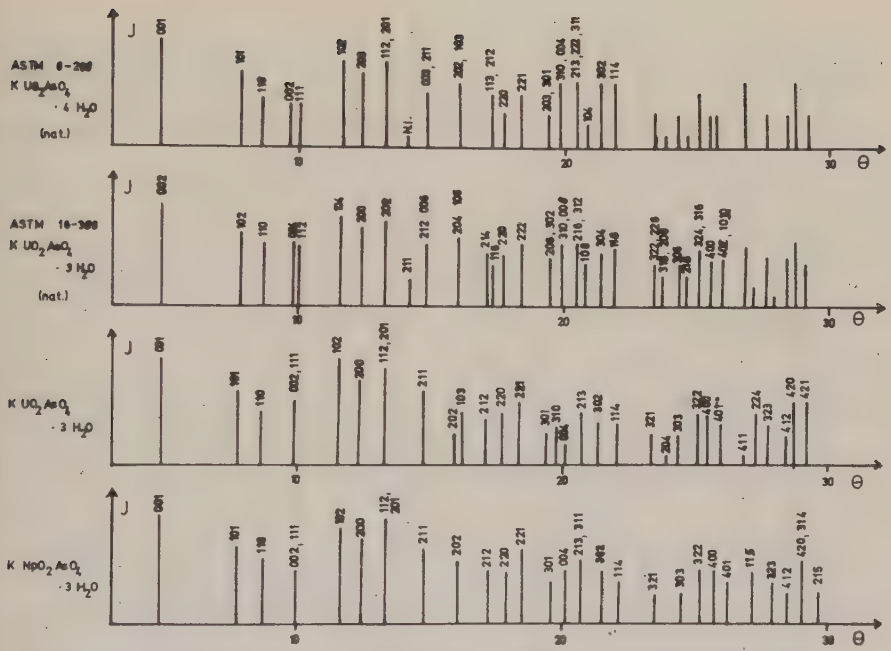


Abb. 65 Vergleich der Röntgendiagramme von Kaliumuranyl- und Kaliumneptunylarsenat-3-Hydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei

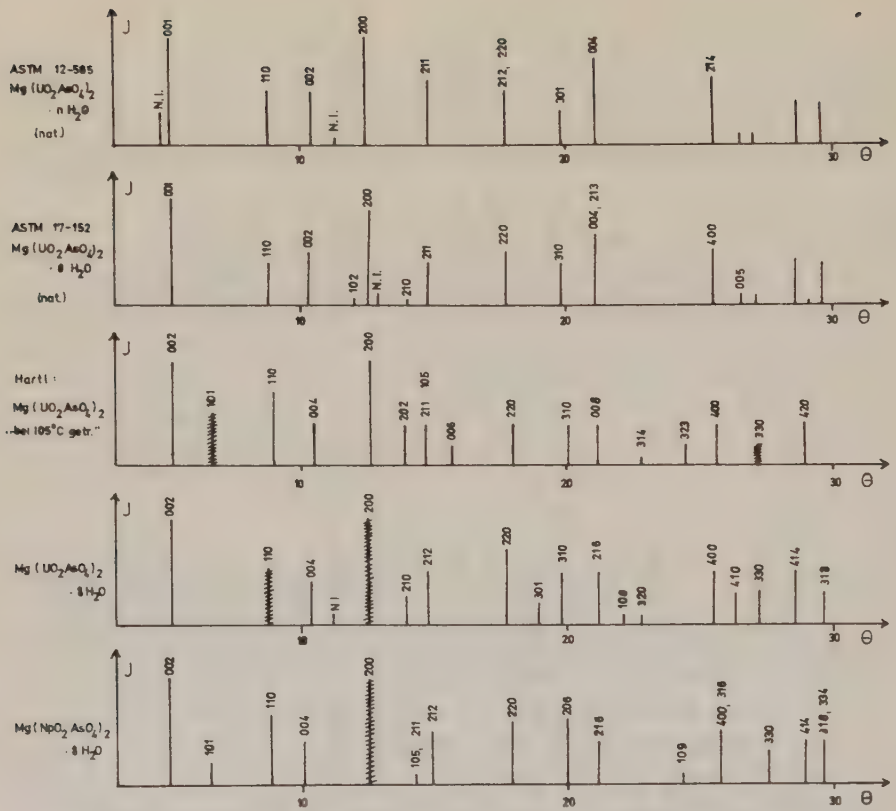


Abb. 66 Vergleich der Röntgendiagramme von Magnesiumuranyl- und Magnesiumneptunylarsenat-8-Hydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei und nach Hartl.

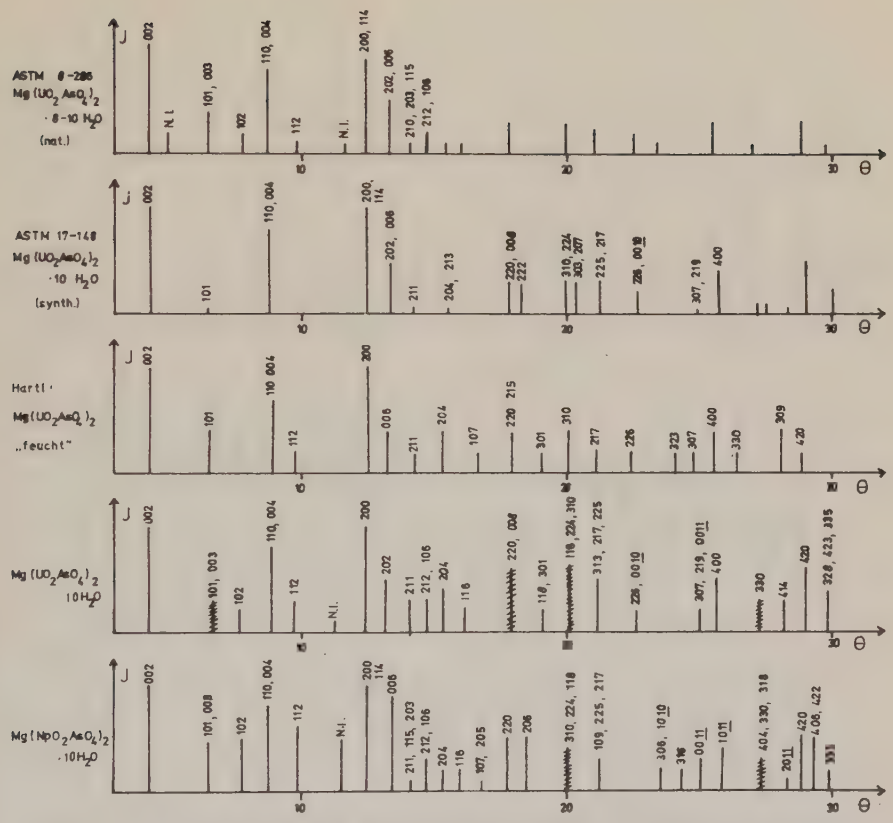


Abb. 67 Vergleich der Röntgendiagramme von Magnesiumuranyl- und Magnesiumneptunylarsenat-10-Hydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei und nach Hartl

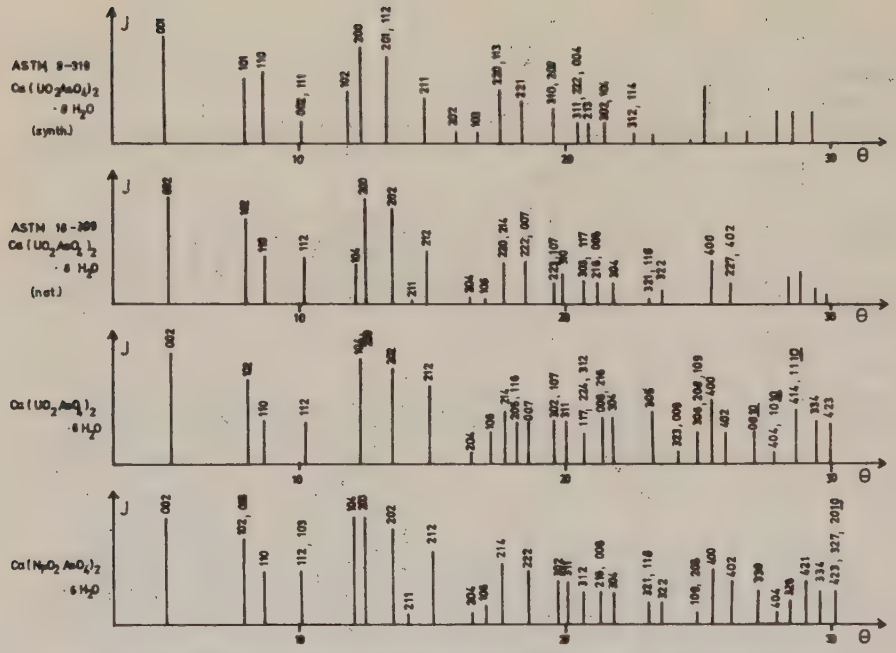


Abb. 68 Vergleich der Röntgendiagramme von Calciumuranyl- und Calciumneptunylarsenat-6-Hydrat und von Diagrammen nach der ASTM-Kartei

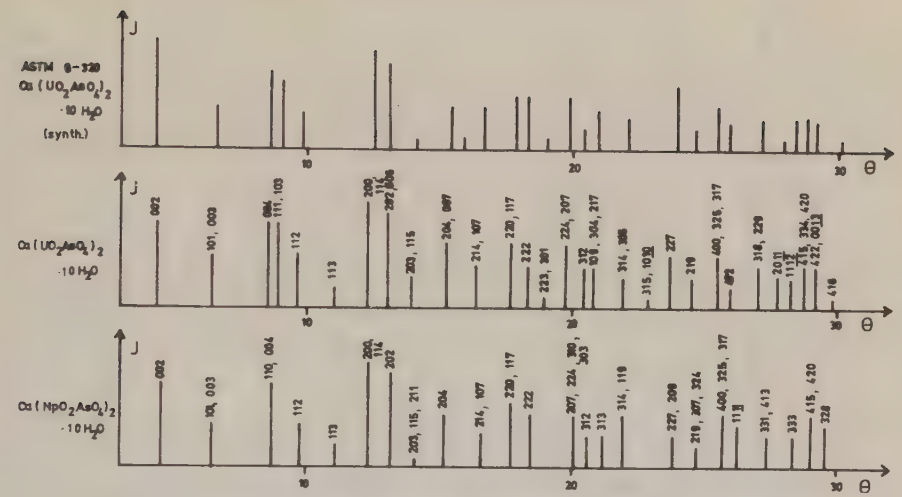


Abb. 69 Vergleich der Röntgendiagramme von Calciumuranyl- und Calciumneptunylarsenat-10-Hydrat und eines Diagramms nach der ASTM-Kartei

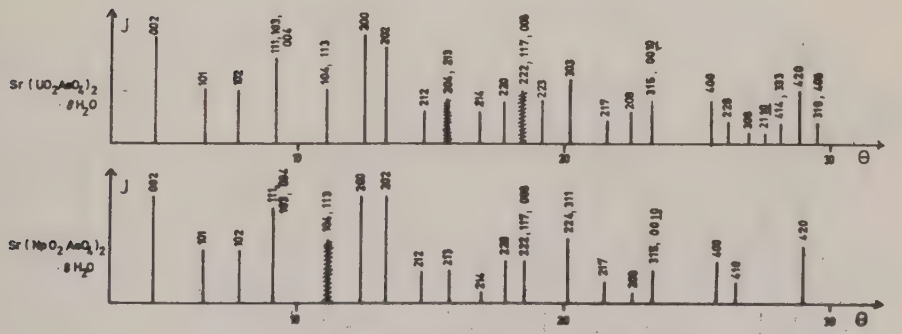


Abb. 70 Vergleich der Röntgendiagramme von Strontiumuranyl- und Strontiumneptunylarsenat-8-Hydrat

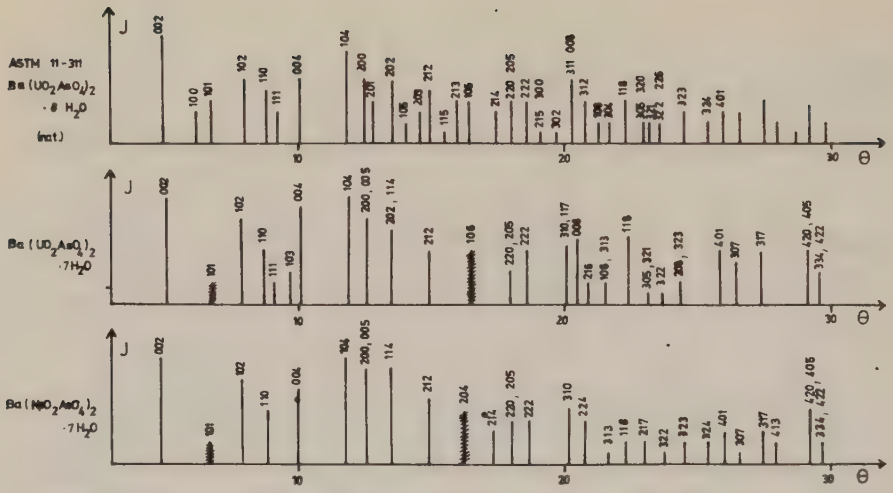


Abb. 71 Vergleich der Röntgendiagramme von Bariumuranyl- und Bariumneptunylarsenat-7-Hydrat und eines Diagramms nach der ASTM-Kartei

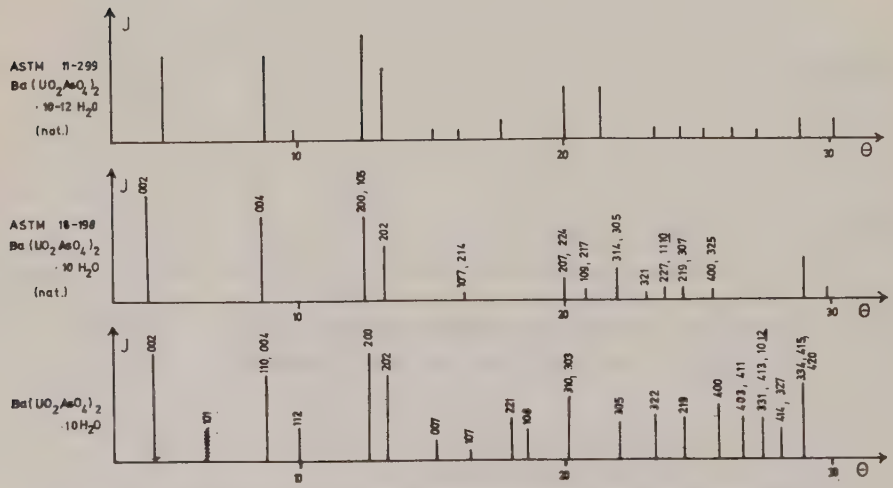


Abb. 72 Vergleich des Röntgendiagramms von Bariumuranylarsenat-10-Hydrat mit Diagrammen nach der ASTM-Kartei

5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von Phosphaten und Arsenaten des sechswertigen Urans und Neptuniums (sog. Uran- bzw. Neptuniumglimmer) synthetisiert und röntgenographisch untersucht. Durch eine Untersuchung des Wasserabbauverhaltens der Uranglimmer konnten genauere Angaben über den Wassergehalt dieser Verbindungen gemacht werden.

Zunächst wurden die Darstellungsbedingungen für Hydrogenuranylphosphat $HUO_2PO_4.4H_2O$ und Hydrogenuranylarsenat $HUO_2AsO_4.4H_2O$ eingehend geprüft, um für die geplante Synthese der analogen Neptuniumverbindungen eine solche Methode auswählen zu können, die für das Arbeiten mit geringen Mengen radioaktiven Materials geeignet erscheint. Aus Uranylnitrat und Phosphorsäure bzw. Arsensäure können die gewünschten Verbindungen in reiner Form erhalten werden, wenn die Säurekonzentration in den Mutterlaugen folgende Werte nicht unterschreitet:

$HUO_2PO_4.4H_2O$	0,003m	an H_3PO_4	bei 20°C
	0,006m	an H_3PO_4	bei 25°C
$HUO_2AsO_4.4H_2O$	0,0011m	an H_3AsO_4	bei 20°C
	0,0013m	an H_3AsO_4	bei 25°C

Eine über diese Werte hinausgehende Säurekonzentration liefert beim Stehenlassen der Niederschläge unter der Mutterlauge - allerdings auf Kosten der Ausbeute - besser kristallisierte Produkte.

In diesem Zusammenhang wurde auch die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts

$$3HUO_2XO_4 \underset{}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} (UO_2)_3(XO_4)_2 + H_3XO_4$$

untersucht. Allerdings konnte eine exakte Linearität des Logarithmus' der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion gegen die reziproke absolute Temperatur nur in Teilbereichen festgestellt werden. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht immer mehr nach rechts, bei $0^{\circ}C$ ist praktisch nur HUO_2XO_4 existent, was ein Auswaschen der Niederschläge von Hydrogenuranylphosphat und -arsenat mit Eiswasser rechtfertigt. Durch Diffusion von Uranylnitratlösung und Phosphorsäure bzw. Arsensäure durch ein größeres Wasservolumen wurden noch Kristalle der Hydrogenverbindungen gezüchtet, die sich für Einkristallaufnahmen eignen. Die Kristalle von $HUO_2PO_4.4H_2O$ hatten die Form von Würfeln mit einer Kantenlänge von ca. 0,1 mm, die von $HUO_2AsO_4.4H_2O$ die Form von quadratischen Plättchen mit einer Kantenlänge von ca. 0,05 mm.

Durch Behandlung der Hydrogenverbindungen mit Alkali- und Erdalkalichloridlösungen wurde durch Ersatz des austauschfähig gebundenen H^+ gegen die entsprechenden Kationen eine Anzahl von Alkali- und Erdalkaliphosphaten und -arsenaten erhalten:

$$HUO_2XO_4 + M^+ \longrightarrow MUO_2XO_4 + H^+$$

bzw.

$$2HUO_2XO_4 + M^{2+} \longrightarrow M(UO_2XO_4)_2 + 2H^+$$

Die Vollständigkeit dieses Austausches konnte durch potentiometrische Titration der dabei entstehenden HCl bestätigt werden (Phosphate 99%, Arsenate 100%). Auch hier wurden im Hinblick auf die Synthese der analogen Neptuniumverbindungen die günstigsten Darstellungsbedingungen gesucht. Es stellte sich heraus, daß bei hoher Konzentration (4n) und einem großen Überschuß ($>$ 50fach) an M^+ bzw. M^{2+} bei Zimmertemperatur keine Störung des Austausches zu erwarten ist.

Neben einer gravimetrischen Bestimmung wurde der Wassergehalt der Uranglimmer noch nach einer modifizierten Karl-Fischer-Methode titriert. Die zu diesem Zweck entwickelte Apparatur

erlaubte es, die Titration ohne Beeinflussung durch Luftfeuchtigkeit durchzuführen.

Da einige der Uranglimmer je nach Temperatur und Luftfeuchtigkeit einen wechselnden Wassergehalt besitzen können, wurde ihr Wasserabbauverhalten untersucht. Da weder Dehydratationsversuche am Massenspektrometer noch thermogravimetrische Messungen zu einem befriedigendem Ergebnis führten, wurde eine Apparatur entwickelt, mit der der thermische Wasserabbau der Uranglimmer unter isobaren Bedingungen untersucht werden konnte. Es zeigte sich, daß einige der Verbindungen ausgeprägte Hydratstufen, andere nur Hydratbereiche besitzen oder aber kontinuierlich entwässert werden können (Tab. 58).

Analog zu den Uranglimmern wurden erstmals aus Neptunyl(VI)-nitrathexahydrat und Phosphorsäure bzw. Arsensäure Hydrogenneptunylphosphat und -arsenat und durch Kationenaustausch Alkali- und Erdalkalineptunylphosphate und -arsenate dargestellt. Eine Identifizierung dieser Verbindungen gelang durch den Vergleich ihrer Röntgendiagramme mit denen der entsprechenden Uranylverbindungen.

In den Tabellen 59 und 60 sind die Röntgendaten der in dieser Arbeit dargestellten und untersuchten Uran- und Neptuniumglimmer zusammengestellt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine solch weitgehende Analogie zwischen NpO_2^{2+} und UO_2^{2+}, wie sie hier festgestellt wurde, von Anfang an nicht vermutet wurde. Es soll noch untersucht werden, ob es auch möglich ist, entsprechende Plutonium- und Americiumverbindungen darzustellen. Sind diese Verbindungen dann auch wie die Uranglimmer[87)] zum Ersatz der hydratisierten anorganischen Kationen gegen Alkylammonium-Ionen befähigt, wäre eine durch die Strahlungsenergie des stark radioaktiven Pu bzw. Am bewirkte Synthese von Aminosäuren und damit letztlich eine Eiweißsynthese in den Bereich des Möglichen gerückt.

Da HUO_2XO_4 bis 0^oC in wäßriger Lösung praktisch keine Umlagerung zu $(UO_2)_3(XO_4)_2$ zeigt, könnten diese Substanzen in entsprechend gekühlten Säulen als Kationenaustauscher verwendet werden.

Es wäre auch noch zu überprüfen, ob die hier gewonnenen Erkenntnisse für die Aufbereitung uran-phosphat- bzw. uran-arsenathaltiger Mineralien eingesetzt werden könnten.

HUO_2PO_4	$NH_4UO_2PO_4$	$LiUO_2PO_4$	$NaUO_2PO_4$	KUO_2PO_4	$Mg(UO_2PO_4)_2$	$Ca(UO_2PO_4)_2$	$Sr(UO_2PO_4)_2$	$Ba(UO_2PO_4)_2$
						(11 H_2O)		
					7-9 H_2O		8 H_2O	(8 H_2O)
						~ 6 H_2O	6 H_2O	~6 H_2O
					4-6 H_2O			
4 H_2O		4 H_2O						
	3 H_2O	3 H_2O	3 H_2O	3 H_2O				
~2 H_2O					2 H_2O	~2 H_2O	2 H_2O	2 H_2O
		1,5 H_2O						
1 H_2O			1 H_2O		1 H_2O			
	0,5 H_2O			0,5 H_2O				
0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O

HUO_2AsO_4	$NH_4UO_2AsO_4$	$LiUO_2AsO_4$	$NaUO_2AsO_4$	KUO_2AsO_4	$Mg(UO_2AsO_4)_2$	$Ca(UO_2AsO_4)_2$	$Sr(UO_2AsO_4)_2$	$Ba(UO_2AsO_4)_2$
					(10 H_2O)	(10 H_2O)		(10 H_2O)
					~8 H_2O		8 H_2O	
								7 H_2O
					~6 H_2O	~6 H_2O	6 H_2O	
4 H_2O		4 H_2O						
			3,5 H_2O			3-4 H_2O		
	3 H_2O	3 H_2O		3 H_2O			3 H_2O	
					~2 H_2O		~2 H_2O	2 H_2O
		1,5 H_2O	1,5 H_2O					
~1 H_2O								
	0,5 H_2O		0,5 H_2O	0,5 H_2O				
0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O	0 H_2O

Tabelle 58 Hydratationsstufen der Uranylphosphate und -arsenate aus dem isobaren thermischen Abbau

Substanz	Farbe	Symmetrie	Gitter Konstanten a [Å]	c [Å]	Volumen [Å³]	N	Dichte [g cm⁻³]
$HUO_2PO_4 4\,H_2O$	gelbgrün	tetragonal	6,99	8,72	426,1	2	3,41
$HNpO_2PO_4 \cdot 4\,H_2O$	blaßviolett, stark lichtbr.		6,96	8,76	424,4	2	3,42
$NH_4UO_2PO_4 \cdot 3\,H_2O$	gelbgrün		7,01	9,05	444,7	2	3,26
$NH_4NpO_2PO_4 \cdot 3\,H_2O$	blaßviolett		6,95	9,00	434,7	2	3,33
$LiUO_2PO_4 \cdot 4\,H_2O$	gelbgrün		6,93	9,06	435,1	2	3,39
$LiNpO_2PO_4 \cdot 4\,H_2O$	graustichig - violett		6,93	9,16	439,9	2	3,34
$NaUO_2PO_4 \cdot 3\,H_2O$	zitronengelb		7,00	8,71	426,8	2	3,44
$NaNpO_2PO_4 \cdot 3\,H_2O$	hellviolett		6,93	8,77	421,2	2	3,48
$KUO_2PO_4 \cdot 3\,H_2O$	gelbgrün		6,99	8,89	434,4	2	3,50
$KNpO_2PO_4 \cdot 3\,H_2O$	hellviolett		6,95	8,92	430,9	2	3,52
$Mg(UO_2PO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$	gelbgrün		6,98	19,71	960,3	2	3,17
$Mg(NpO_2PO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$	braunstichig - blaßviolett		6,99	19,71	963,0	2	3,15
$Ca(UO_2PO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	gelbgrün		7,02	8,50	418,9	1	3,48
$Ca(NpO_2PO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	braunstichig - blaßviolett		6,98	8,43	410,7	1	3,54
$Ca(UO_2PO_4)_2 \cdot 11\,H_2O$ (Np-Salz unbekannt)	gelb		6,98	20,71	1009,0	2	3,19
$Sr(UO_2PO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	gelbgrün		6,99	8,53	416,8	1	3,69
$Sr(NpO_2PO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	braunstichig - blaßviolett		6,98	8,52	415,1	1	3,69
$Sr(UO_2PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$ (Np-Salz unbekannt)	zitronengelb		7,00	18,79	920,7	2	3,47
$Ba(UO_2PO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	gelbgrün		6,96	16,99	823,0	2	3,94
$Ba(NpO_2PO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	braunstichig - blaßviolett		6,98	17,31	843,4	2	3,83
$Ba(UO_2PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$ (Np-Salz unbekannt)	gelb		7,03	17,57	868,3	2	3,87

Tabelle 59 Röntgendaten der Uranyl- und Neptunylphosphate

Substanz	Farbe	Symmetrie	Gitter Konstanten a [Å]	c [Å]	Volumen [Å³]	N	Dichte [g cm⁻³]
$HUO_2AsO_4 \cdot 4\ H_2O$	zitronengelb	tetragonal	7,12	8,77	444,6	2	3,60
$HNpO_2AsO_4 \cdot 4\ H_2O$	blaßblau, stark lichtbr.		7,15	8,87	453,5	2	3,52
$NH_4UO_2AsO_4 \cdot 3\ H_2O$	gelbgrün		7,17	9,06	465,8	2	3,43
$NH_4NpO_2AsO_4 \cdot 3\ H_2O$	grauviolett		7,18	9,06	467,1	2	3,41
$LiUO_2AsO_4 \cdot 4\ H_2O$	gelbgrün		7,13	9,21	468,2	2	3,46
$LiNpO_2AsO_4 \cdot 4\ H_2O$	grauviolett		7,06	9,12	454,6	2	3,56
$NaUO_2AsO_4 \cdot 3{,}5\ H_2O$	zitronengelb		7,15	8,73	446,3	2	3,68
$NaNpO_2AsO_4 \cdot 3{,}5\ H_2O$	grauviolett		7,11	8,71	440,3	2	3,72
$KUO_2AsO_4 \cdot 3\ H_2O$	gelbgrün		7,19	8,99	464,8	2	3,59
$KNpO_2AsO_4 \cdot 3\ H_2O$	blaß-grauviolett		7,12	8,96	454,2	2	3,66
$Mg(UO_2AsO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$	gelbgrün		7,17	17,16	882,2	2	3,71
$Mg(NpO_2AsO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$	violettstichig - braun		7,09	17,47	878,2	2	3,72
$Mg(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10\ H_2O$	zitronengelb		7,13	20,06	1019,8	2	3,33
$Mg(NpO_2AsO_4)_2 \cdot 10\ H_2O$	blaßviolett		7,14	20,08	1023,7	2	3,31
$Ca(UO_2AsO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$	gelbgrün		7,17	16,95	871,4	2	3,68
$Ca(NpO_2AsO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$	blaßviolett		7,14	17,03	868,2	2	3,69
$Ca(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10\ H_2O$	blaßgelb		7,17	20,61	1059,5	2	3,25
$Ca(NpO_2AsO_4)_2 \cdot 10\ H_2O$	blaßviolett		7,13	20,42	1038,1	2	3,31
$Sr(UO_2AsO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$	hellgelb		7,15	19,50	996,9	2	3,50
$Sr(NpO_2AsO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$	blaßviolett		7,12	19,45	986,0	2	3,53
$Ba(UO_2AsO_4)_2 \cdot 7\ H_2O$	gelbgrün		7,10	17,62	888,2	2	4,04
$Ba(NpO_2AsO_4)_2 \cdot 7\ H_2O$	blaßviolett		7,06	17,70	882,2	2	4,06
$Ba(UO_2AsO_4)_2 \cdot 10\ H_2O$ (Np-Salz unbekannt)	zitronengelb		7,12	20,66	1047,4	2	3,60

Tabelle 60 Röntgendaten der Uranyl- und Neptunylarsenate

6. Literaturverzeichnis

1) J. Beintema:
On the Composition and the Crystallography of Autunite and the Meta-Autunites.
Rec. trav. chim. Pays-Bas 57, 155 (1938)

2) M. Ross and H.T. Evans:
Studies of the Torbernite Minerals (I): The Crystal Structure of Abernathyite and the Structurally Related Compounds $NH_4(UO_2AsO_4).3H_2O$ and $K(H_3O)(UO_2AsO_4)_2.6H_2O$.
Am. Min. 49, 1578 (1964)

3) A. Weiß und U. Hofmann:
Reaktionen im Innern des Schichtgitters von Uranglimmern.
Z. Naturforschg. 7b, 362 (1952)

4) J. G. Fairchild:
Base Exchange in Artificial Autunites.
Am. Min. 14, 265 (1929)

5) K.J. Murata, E.A. Cisney, L.R. Stieff und E.V. Zworykin:
Hydration and Base Exchange Properties of Carnotite, Tyuyamunite and Related Compounds.
Am. Min. 36, 323 (1951)

6) C. Palache, H. Berman und C. Frondel:
Dana's System of Mineralogy.
II., 7th ed., New York, London (1951)

7) H. Strunz:
Mineralogische Tabellen.
5. Aufl., Leipzig (1970)

8) Z. A. Nekrasova:
Hydrous Uranyl Phosphate (Uramphite) - $NH_4(UO_2PO_4).3H_2O$.
Atomnaya Energ., Voprosy Geol. Urana, Suppl. No. 6, 78 (1957) Geology of Uranium, Consultants Bureau N. Y. (1958)

9) A. A. Chernikov und M. A. Alexeyeva:
Sodium Autunite $Na_2(UO_2)_2(PO_4)_2.8H_2O$
Proc. 2nd Geneva Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 2, 286 (1958)

10) M. J. Gallagher und D. Atkin:
Meta-Ankoleite, Hydrated Potassium Uranyl Phosphate.
Great Britain Geol. Survey Bull. 25, 49 (1966)

11) M.E. Thompson, B. Ingram und E. B. Gross:
Abernathyite, a New Uranium Mineral of the Metatorbernite Group.
Am. Min. 41, 82 (1956)

12) G. Donnay und J. D. H. Donnay:
Contribution to the Crystallography of Uranium Minerals.
US Geol. Survey (USAEC) Rept. TEI-507 (1955)

13) K. Walenta:
Die sekundären Uranmineralien des Schwarzwaldes.
Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg 3, 17 (1958)

14) K. Walenta:
Beiträge zur Kenntnis seltener Arsenatmineralien unter besonderer Berücksichtigung von Vorkommen des Schwarzwaldes. 1. Folge.
Tscherm. min. pet. Mitt. 9, 111 (1964)

15) J. Thoreau und J. F. Vaes:
La saléeite, nouveau minéral uranifère.
Bull. soc. belge géol. 42, 96 (1932)

16) M. E. Mrose:
Studies of Uranium Minerals(III): Saléeite from Schneeberg, Saxony.
Am. Min. 35, 525 (1950)

17) C. Frondel:
Studies of Uranium Minerals (IX): Saléeite and Novacekite.
Am. Min. 36, 680 (1951)

18) Frondel, Riska und Frondel:
X-Ray Powder Data for Uranium and Thorium Minerals.
US Geol. Survey Bull. 1036-G, 91 (1956)

19) J. Takano:
X-Ray Study of Autunite.
Am. Min. 46, 812 (1961)

20) A. Volborth:
Strontian Metaautunite from the Daybreak Mine, Mt. Spokane, Washington.
Am. Min. 44, 702 (1959)

21) K. Walenta:
Beiträge zur Kenntnis seltener Arsenatmineralien unter besonderer Berücksichtigung von Vorkommen des Schwarzwaldes. 2. Folge.
Tscherm. min. pet. Mitt. 9, 252 (1965)

22) G. W. Leo:
Autunite from Mt. Spokane, Washington.
Am. Min. 45, 99 (1960)

23) A. Weisbach:
Neue Uranerze von Neustädtel bei Schneeberg
N. Jh. f. Min. 314 (1873)

24) C. Winkler:
Über die Chemische Constitution einiger neuer Uranmineralien.
J. Prakt. Chem. 7, 1 (1873)

25) V. Goldschmidt:
Über Trögerit und künstlichen Uranospinit.
Zeit. Krist. 31, 468 (1899)

26) K. Walenta:
Über die Barium-Uranylphosphatmineralien Uranocircit I, Uranocircit II, Meta-Uranocircit I und Meta-Uranocircit II von Menzenschwand im südlichen Schwarzwald.
Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg 6, 113 (1963)

27) E. W. Nuffield und I. H. Milne:
Studies of Radioactive Compounds: VI Meta-Uranocircite.
Am. Min. 38, 476 (1953)

28) A. H. Church:
Note on Uranocircite.
Min. Mag. 1, 234 (1877)

29) E. B. Gross, A. S. Corey, R. S. Mitchell und K. Walenta:
Heinrichite and Metaheinrichite, Hydrated Barium Uranyl Arsenate Minerals.
Am. Min. 43, 1134 (1958)

30) L. N. Belova:
Arsenuranocircite, $Ba(UO_2)_2(AsO_4)_2.8H_2O$.
Proc. 2nd Geneva Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 2, 294 (1958)

31) A. F. Hallimond:
The Crystallography and Dehydration of Torbernite.
Min. Mag. 17, 326 (1916)

32) A. F. Hallimond:
Meta-Torbernite I, its Physical Properties and Relation to Torbernite.
Min. Mag. 19, 43 (1920)

33) M. Ross, H.T. Evans und D. E. Appleman:
Studies of the Torbernite Minerals (II): The Crystal Structure of Meta-Torbernite.
Am. Min. 49, 1603 (1964)

34) R. Berman:
Studies of Uranium Minerals (XXIII): Torbernite, Zeunerite and Uranospherite.
Am. Min. 42, 905 (1957)

35) A. Weisbach:
Uranerz von der Grube "weißer Hirsch" zu Neustädtel.
N. Jh. f. Min. 207 (1872)

36) J. W. Frondel:
Studies of Uranium Minerals (VII): Zeunerite.
Am. Min. 36, 249 (1951)

37) K. Henmi:
Natural Occurrences of Zeunerite.
Miner. J. (Japan) 2, 134 (1957)

38) A. F. Hallimond:
On Bassetite and Uranospathite, New Species hitherto Classed as Autunite.
Min. Mag. 17, 221 (1915)

39) C. Frondel:
Bassetite and Uranospathite.
Min. Mag. 30, 343 (1954)

40) A. F. Hallimond:
Note on Bassetite.
Min. Mag. 30, 353 (1954)

41) C. Frondel:
Studies of Uranium Minerals (VIII): Sabugalite, an Aluminum-Autunite.
Am. Min. 36, 671 (1951)

42) G. Werther:
Über die Verbindungen der Phosphinsäure und Arseniksäure mit Uranoxyd.
J. prakt. Chem. 43, 321 (1848)
Uranoxyd. Verbindungen desselben mit Phosphorsäure und Arseniksäure.
Lieb. Ann. Chem. 68, 311 (1848)

43) L. Bourgeois:
Sur un phosphate d'urane cristallisé.
Bull. Soc. Min. 21, 32 (1898)

44) E. Rimbach:
Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser (III. Mitteil.) Urandoppelsalze.
Ber. deutsch. chem. Gesell. 37, 461 (1904)

45) A. Chretien und J. Kraft:
Recherches sur les orthophosphates d'uranyle.
Bull. soc. chim. Fr. 5, 372 (1938)

46) W. W. Harris und R. H. Scott:
Optical Properties of Three Uranium Compounds.
Report AECD-2746 (1949)

47) A. D. Ryon und D. W. Kuhn:
Solubility of Uranyl Ammonium Phosphate in Nitric Acid and Ammonium Nitrate Solutions as a Function of Temperature.
Report Y-315 (1949)

48) M. E. Mrose:
Synthetic Sodium-, Ammonium-, and Hydrogen-Uranospinite.
Am. Min. 36, 322 (1951)

49) M. E. Mrose:
Studies of Uranium Minerals (XIII): Synthetic Uranospinites.
Am. Min. 38, 1159 (1953)

50) K. Hartl:
Untersuchungen an synthetischen Uranglimmern.
Diplomarbeit München 1953

51) J. M. Schreyer und C. F. Baes:
The Solubility of Uranium (VI) Orthophosphates in Phosphoric Acid Solution.
J. Am. Chem. Soc. 76 , 354 (1954)

52) V. Ross:
Studies of Uranium Minerals (XXI): Synthetic Hydrogen-Autunite.
Am. Min. 40, 917 (1955)

53) V. Ross:
Studies of Uranium Minerals (XXII): Synthetic Calcium and Lead Uranyl Phosphate Minerals.
Am. Min. 41, 915 (1956)

54) A. Weiß, K. Hartl und U. Hofmann:
Zur Kenntnis von Mono-hydrogen-uranylphosphat $HUO_2PO_4.4H_2O$ und Mono-hydrogen-uranylarsenat $HUO_2AsO_4.4H_2O$.
Z. Naturforschg. 12b, 669 (1957)

55) K. Hartl:
Zur Chemie der Uranglimmer.
Dissertation Darmstadt 1958

56) V. Pekarek und M. Benesova:
A Study on Uranyl Phosphates-I
Sorption Properties of Uranyl Hydrogen Phosphat.
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1743 (1964)

57) I. A. Muraveva, K. B. Zaborenko, O. G. Nemkova und Thieh-Ping Hang:
Determination of the Solubility of Precipitated Alkali Metal Uranyl Phosphates by the Labeled-Atom Technique.
Radiokhimiya 6(1), 124 (1964), C. A. 61, 3751b (1964)

58) V. Pekarek, V. Vesely und J. Ullrich:
Synthetic Double Phosphates of Uranyl with Divalent Cations: Solubility and some Physicochemical Properties.
Bull. Soc. Chim. Fr. (Spec. No.), 1844 (1968)

59) V. Vesely, V. Pekarek und M. Abbrent:
A Study on Uranyl Phosphates-III
Solubility Products of Uranyl Hydrogen Phosphate, Uranyl Orthophosphate and Some Alkali Uranyl Phosphates.
J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1159 (1965)

60) J. M. Schreyer:
Uranyl Hydrogen Ortho-Phosphate 4-Hydrate.
Inorganic Synthesis, Volume 5, 150 (1957)
McGraw-Hill, New York

61) W. Ollendorff:
Privatmitteilung
Universität München 1968

62) V. Pekarek und V. Vesely:
A Study on Uranyl Phosphates-II
Sorption Properties of some 1- to 4-valent Cations on Uranyl Hydrogen Phosphate Heated to Various Temperatures.
J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1151 (1965)

63) F. Hecht und J. Donau
Anorg. Mikrogewichtsanalyse, S. 205 (1940)
J. Springer, Wien

64) R. N. Sen Sarma und A. K. Mallik:
A Selective Procedure for the Gravimetric Estimation of Uranium as Oxinate Using Complexone as Masking Agent.
Analyt. Chim. Acta 12, 329 (1955)

65) W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell
Applied Inorganic Analysis, S.563
John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. (1950)

66) H. Biltz:
Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn
Z. anal. Chem. 81, 82 (1930)

67) K. Fischer:
Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern.
Angew. Chem. 48, 394 (1935)

68) D.M. Smith, W.M.D. Bryant und J. Mitchell, jr.:
Analytical Procedures Employing Karl Fischer Reagent.
I. Nature of the Reagent.
J. Am. Chem. Soc. 61, 2407 (1939)

69) W.M.D. Bryant, J. Mitchell, jr., D.M. Smith und E.C. Ashby:
Analytical Procedures Employing Karl Fischer Reagent.
VIII. The Determination of Water of Hydration in Salts.
J. Am. Chem. Soc. 63, 2924 (1941)

70) J. Mitchell jr. und D.M. Smith:
Aquametry, Application of the Karl-Fischer-Reagent to Quantitative Analysis Involving Water.
Chemical Analysis, Vol. 5, Interscience Publ., Inc., New York (1948)

71) Houben-Weyl
Methoden der Organischen Chemie, Band I/2,
S. 794 (1959).

72) J. M. Schreyer und C. F. Baes:
The Chemistry of Uranium(VI)Orthophosphate Solutions: Part II, The Solubility of Uranium(VI)Orthophosphates in Phosphoric Acid Solutions.
Report ORNL-1578 (1953)

73) N. ter Meer:
Festkörperuntersuchungen an Americiumverbindungen.
Dissertation München 1969

74) C. Duval:
Geschichte der Thermowaage.
Chim. Anal. 44, 191 (1962)

75) W. Toursel:
Thermogravimetrie.
Z. Chem. 7, 265 (1967)

76) J. W. McBain und A. M. Bakr:
A New Sorption Balance.
J. Am. Chem. Soc. 48, 690 (1926)

77) W. Schuster
Privatmitteilung
Universität München 1969

78) L. B. Magnusson und T. J. La Chapelle:
The First Isolation of Element 93 in Pure Compounds and a Determination of the Halflife of $^{237}_{93}Np$.
J. Am. Chem. Soc 70, 3534 (1948)

79) F. Weigel:
Präparative und röntgenographische Untersuchungen an stark radioaktiven Stoffen
Habilitationsschrift, München 1965

80) H. Haug:
Über Untersuchungen in den Systemen Uranoxid-Europiumoxid und Plutoniumoxid-Europiumoxid.
Dissertation München 1963

81) J. B. Laidler:
Neptunium Nitrates.
J. Chem. Soc. (A) (London) 780 (1966)

82) J. C. Hindman, L. B. Magnusson und T. J. La Chapelle:
The Oxidation States of Neptunium in Aqueous Solutions.
J. Am. Chem. Soc. 71, 687 (1949)

83) R. Sjoblom und J. C. Hindman:
Spectrophotometry of Neptunium in Perchloric Acid Solutions.
J. Am. Chem. Soc. 73, 1744 (1951)

84) P. G. Hagan und J. M. Cleveland:
The Absorption Spectra of Neptunium Ions in Perchloric Acid Solution.
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2905 (1966)

85) W. Kempf
Privatmitteilung
Universität München 1970

86) H. W. Dunn:
X-Ray Diffraction Data for some Uranium Compounds.
Report ORNL-2092 (1956)

87) A. Weiß, K. Hartl und U. Hofmann:
Über organophile Uranglimmer.
Z. Naturforschg. 12b, 351 (1957)

Lebenslauf

Am 20. April 1937 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Johannes Hoffmann und seiner Ehefrau Linda, geb. Böer, in Schweidnitz/Niederschlesien geboren und trat 1943 in die dortige Volksschule ein. 1945 flüchtete meine Familie nach Westdeutschland. Ab 1947 besuchte ich das Gymnasium in Schwäb. Hall / Baden-Württemberg, wo ich im März 1956 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1956 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität München und legte dort im Mai 1959 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Oktober 1961 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. In meiner Diplomarbeit beschäftigte ich mich mit der Untersuchung von Uranboranaten und bekam am 14. Mai 1966 das Diplom ausgehändigt.

Im September 1966 begann ich mit den Untersuchungen zu vorliegender Dissertation in der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München. Wegen Umbauarbeiten an genanntem Institut mußte ein Teil der Arbeiten bei der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung in Neuherberg bei München durchgeführt werden.

Seit April 1966 bin ich mit Gudrun Hoffmann, geb. Rump, verheiratet und habe zwei Söhne.